



**Analyse moléculaire in situ d'un noyau cométaire :  
Développement et évaluation des performances d'un  
système de chromatographie en phase gazeuse pour la  
mission Rosetta**

Cyril Szopa

► **To cite this version:**

Cyril Szopa. Analyse moléculaire in situ d'un noyau cométaire : Développement et évaluation des performances d'un système de chromatographie en phase gazeuse pour la mission Rosetta. Autre. Université Paris XII Val de Marne, 2001. Français. NNT : . tel-00007459

**HAL Id: tel-00007459**

**<https://theses.hal.science/tel-00007459>**

Submitted on 19 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE  
de doctorat de  
l'UNIVERSITE PARIS XII

présentée par  
**Cyril SZOPA**

Spécialité : Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

**Analyse moléculaire in situ d'un noyau cométaire :  
Développement et évaluation des performances d'un système de  
chromatographie en phase gazeuse pour la mission Rosetta**

Soutenue le 19 Décembre 2001  
devant le jury composé de :

<b>Marcello Fulchignoni</b>	<b>Président</b>
<b>Francesco Dondi</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Michel Cabane</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Claire Vidal-Madjar</b>	<b>Examineur</b>
<b>Jacques Crovisier</b>	<b>Examineur</b>
<b>Robert Sternberg</b>	<b>Codirecteur de thèse</b>
<b>François Raulin</b>	<b>Directeur de thèse</b>

<b>Préambule</b>	15
<b>Chapitre I. Les comètes et la chimie extraterrestre</b>	17
<b>I.1. La chimie extraterrestre</b>	19
<b>I.2. Les comètes</b>	21
I.2.1. Généralités	21
a. Les comètes dans le système solaire	21
b. Structure cométaire	21
c. Origine et composition générale	23
I.2.2. Les comètes et la formation du système solaire et de la Terre primitive	25
a. Les comètes : des témoins inchangés du système solaire ?	25
b. Les "livreurs" du système solaire	27
<b>I.3. La chimie cométaire</b>	30
I.3.1. Moyens d'étude	30
a. Etude directe	30
b. Etude indirecte	34
I.3.2. Que savons nous de la composition chimique cométaire ?	35
<b>I.4. Conclusion</b>	40
<b>Références relatives au chapitre I</b>	41
<b>Chapitre II. Analyse chimique in situ du noyau cométaire</b>	51
<b>II.1. La mission Rosetta</b>	53
II.1.1. Objectifs scientifiques	53
II.1.2. Description	53
II.1.3. La comète 46 P/Wirtanen	55
<b>II.2. L'analyse moléculaire in situ du noyau cométaire et l'expérience COSAC</b>	57
II.2.1. Sélection de la méthode analytique	57
II.2.2. La chromatographie spatiale et ses contraintes	58
a. Contraintes technologiques	58
b. Contraintes opérationnelles	60
II.2.3. L'expérience COSAC	62
<b>II.3. Conclusion</b>	65
<b>Références relatives au chapitre II</b>	67
<b>Chapitre III. Méthodes analytiques</b>	69
<b>III.1. La chromatographie en phase gazeuse</b>	71
III.1.1. Principe	71
III.1.2. Aspect expérimental	71
III.1.3. Eléments de théorie	72
a. Grandeurs thermodynamiques	73
b. Grandeurs cinétiques	74
c. Caractérisation du pouvoir de séparation	76
III.1.4. La colonne chromatographique	77

<b>III.2. Les techniques préparatoires</b>	80
III.2.1. La pyrolyse	81
III.2.2. La dérivation	82
<b>III.3. Matériels et méthodes expérimentales</b>	83
III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse	83
a. Les chromatographes	83
b. Les systèmes d'acquisition et de traitement des données	87
c. Reproduction des conditions opératoires in situ	88
d. Echantillonnage et mode d'injection	88
e. Les colonnes chromatographiques	90
f. Le logiciel de simulation ezGC	90
III.3.2. Les techniques préparatoires	91
a. La pyrolyse	91
b. La dérivation	91
III.3.3. Les échantillons	92
a. Standards	92
b. Échantillons synthétisés en laboratoire	92
<b>III.4. Conclusion</b>	93
<b>Références relatives au chapitre III</b>	94
<b>Chapitre IV. Définition du sous système de séparation chromatographique</b>	97
<b>IV.1. Sélection des phases stationnaires</b>	99
IV.1.1. Présélection	99
a. Espèces chimiques ciblées	99
b. Présélection des colonnes chromatographiques	102
IV.1.2. Caractérisation des phases stationnaires solides	106
IV.1.3. Caractérisation des phases stationnaires liquides	109
a. Protocole d'étude	110
b. Résultats	113
IV.1.4. Sélection et conclusion	123
<b>IV.2. Optimisation des caractéristiques physiques des colonnes chromatographiques</b>	126
IV.2.1. Le diamètre interne	126
IV.2.2. La longueur	127
IV.2.3. L'épaisseur de phase stationnaire	129
<b>IV.3. Conclusions et configuration finale</b>	131
<b>Références relatives au chapitre IV</b>	133
<b>Chapitre V. Capacités analytiques du système chromatographique évaluées en laboratoire</b>	137
<b>V.1. Résistance des colonnes aux contraintes spatiales</b>	139
V.1.1. Contraintes environnementales	139
a. Nature des tests environnementaux	139

b. Protocole des tests chromatographiques	141
c. Résultats	142
V.1.2. Eau	144
a. Protocole d'étude	145
b. Résultats	146
<b>V.2. Efficacité</b>	150
V.2.1. Mode opératoire	150
V.2.2. Résultats	152
a. Température	153
b. Pression en sortie de colonne	156
V.2.3. Conclusion	157
<b>V.3. Pouvoir de séparation</b>	158
V.3.1. Mode opératoire	159
V.3.2. Résultats et discussion	159
a. Capacités séparatoires du système chromatographique	159
b. Influence des conditions opératoires sur la séparation	170
V.3.3. Conclusion	173
<b>V.4. Capacités quantitatives</b>	173
V.4.1. Sensibilité du système	173
a. Mode opératoire	174
b. Résultats	174
V.4.2. Linéarité de la détection	177
a. Mode opératoire	177
b. Résultats	177
V.4.3. Capacité de charge des colonnes chromatographiques	178
a. Mode opératoire	178
b. Résultats	178
V.4.4. Conclusion	179
<b>V.5. Conclusion</b>	179
<b>Références relatives au chapitre V</b>	181
<b>Chapitre VI. Couplage du système aux techniques préparatoires et préparation à l'interprétation des données in situ</b>	185
<b>VI.1. Couplage aux techniques préparatoires</b>	187
VI.1.1. La pyrolyse	187
a. Mode opératoire	188
b. Résultats	189
c. Conclusion	190
VI.1.2. La dérivatisation chimique	190
a. Mode opératoire	190
b. Résultats	191
c. Conclusion	192
VI.1.3. Conclusion	193
<b>VI.2. Préparation à l'interprétation des données in situ</b>	193

VI.2.1. Conditions d'analyse	193
a. Conditions opératoires	193
b. Surcharge de la phase stationnaire	195
VI.2.2. Recherche de molécules d'intérêt cométaire	195
a. Mode opératoire	196
b. Résultats	196
c. Conclusion	197
VI.2.3. Développement de méthodes statistiques d'aide à l'interprétation	198
a. Principe	198
b. Application aux analyses in situ	199
<b>VI.3. Conclusion</b>	<b>201</b>
<b>Références relatives au chapitre VI</b>	<b>202</b>
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>203</b>
<b>Annexes</b>	<b>207</b>
Annexe 1 : Données complémentaires sur la mission Rosetta.	209
Annexe 2 : Compléments sur la théorie chromatographique.	213
Annexe 3 : Répétabilité des mesures chromatographiques.	215
Annexe 4 : Composés utilisés au cours de ce travail.	217
Annexe 5 : Principales colonnes chromatographiques étudiées.	219
Annexe 6 : Espèces moléculaires détectées dans le milieu interstellaire et circumstellaire.	221
Annexe 7 : Microscopie électronique des colonnes chromatographiques métalliques.	223
Annexe 8 : Résultats des tests de résistance des colonnes chromatographiques aux contraintes spatiales.	225
Annexe 9 : Vieillesse des colonnes chromatographiques.	229
Annexe 10 : Chromatogrammes.	231
Annexe 11 : Courbes d'étalonnage des colonnes de vol.	235
<b>Publications liées à ce travail (ouvrages à comité de lecture)</b>	<b>237</b>
Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Cottin, H., Raulin, F., Goesmann, F. et Rosenbauer, H. (1999). Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase, <i>Journal of Chromatography A</i> , <b>863</b> , 157-169.	
Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (2000). Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column., <i>Journal of Chromatography A</i> , <b>904</b> , 73-85.	
Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D. et Raulin, F. (2001). In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds, <i>Chromatographia</i> , <b>56</b> , 369-376.	
Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Rodier, C. et Raulin, F. (2001). Development and analytical aspects of gas chromatography for space application., <i>LC-GC Europe</i> , <b>14</b> , 114-120.	

Cottin, H., Szopa, C. et Moore, M. H. (2001).

Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs, *The Astrophysical Journal*, **561**.

Pietrogrande, M. C., Coll, P., Sternberg, R., Szopa, C., Navarro-Gonzalez, R., Vidal-Madjar, C. et Dondi, F. (Sous presse).

Analysis of complex mixtures recovered from space missions. Statistical approach to the study of Titan atmosphere analogues (tholins), *Journal of Chromatography A*.

Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F., Vidal-Madjar, C. et Rosenbauer, H. (Soumis).

Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. III. multi-capillary column system for the COmetary Sampling And Composition experiment of the Rosetta lander Probe, *Journal of Chromatography A*.

## Préambule

La quête de la composition chimique du noyau cométaire est devenue aujourd'hui l'une des priorités de la recherche liée à la chimie spatiale. La caractérisation de cette composition pourrait en effet apporter des réponses quant aux interrogations liées à la naissance du système solaire, à son évolution, et à l'émergence de la vie sur notre planète, voire sur d'autres astres de notre système planétaire. Cependant l'accès à des informations directes concernant le noyau cométaire, et plus particulièrement sa composition chimique, n'est pas possible à partir des méthodes d'observation spectroscopique classiques. Les principales agences spatiales mondiales ont donc initié diverses missions spatiales dédiées à l'étude des comètes afin de pallier ce problème. La plus ambitieuse d'entre elles est la mission Rosetta de l'Agence Spatiale Européenne (lancement en 2003) qui est unique parce qu'elle inclut un module qui se posera à la surface du noyau d'une comète pour en mesurer les principales caractéristiques chimiques et physiques.

Parmi les instruments embarqués dans ce module, l'expérience COmetary Sampling And Composition (COSAC) aura pour mission de procéder à l'analyse chimique du noyau cométaire en déterminant sa composition moléculaire et l'abondance des espèces identifiées. A cette fin, il est composé d'un système de chromatographie en phase gazeuse (CPG) et d'un spectromètre de masse (SM). C'est la raison pour laquelle, fort de son expérience acquise lors du développement de l'expérience CPG-SM de la sonde Huygens, le Groupe de Physico-Chimie Organique Spatiale du LISA a été impliqué dans le développement du système chromatographique de l'expérience COSAC.

Le travail présenté dans ce mémoire relate le développement d'un système chromatographique capable de permettre l'identification des molécules présentes dans le noyau cométaire, tout en respectant les contraintes fortes imposées par les conditions d'utilisation et de fonctionnement de cet instrument dans le milieu interplanétaire. Après avoir mené une étude bibliographique permettant de recenser les espèces chimiques que devait être capable d'identifier le système chromatographique, j'ai mené une série d'études expérimentales en laboratoire qui m'ont permis principalement de :

- définir et optimiser un système chromatographique capable d'opérer la séparation des nombreux composés recensés.
- vérifier la capacité de survie de ce système lorsqu'il est soumis à l'ensemble des contraintes extérieures.
- évaluer les performances réelles de ce système en le simulant expérimentalement au laboratoire et en reproduisant les conditions opératoires in situ.

J'ai également initié des travaux théoriques et expérimentaux visant à préparer l'interprétation des données in situ que devrait fournir l'instrument dans une dizaine d'années. L'ensemble de ces travaux sont décrits dans ce mémoire.

Le premier chapitre expose les problématiques et les éléments liés à la chimie cométaire, afin de mieux comprendre l'intérêt porté aux comètes et ce que l'on peut attendre de leur étude.

Dans le second chapitre sont présentées la mission Rosetta et l'expérience COSAC. De plus, les contraintes appliquées à l'instrumentation spatiale, tant techniques qu'opératoires, sont présentées afin d'expliquer le choix de la CPG pour l'expérience COSAC, et afin d'exposer les restrictions imposées au développement de ce système.

Les principes de base des techniques instrumentales utilisées pour mener à bien le travail expérimental sont exposés dans le chapitre III.

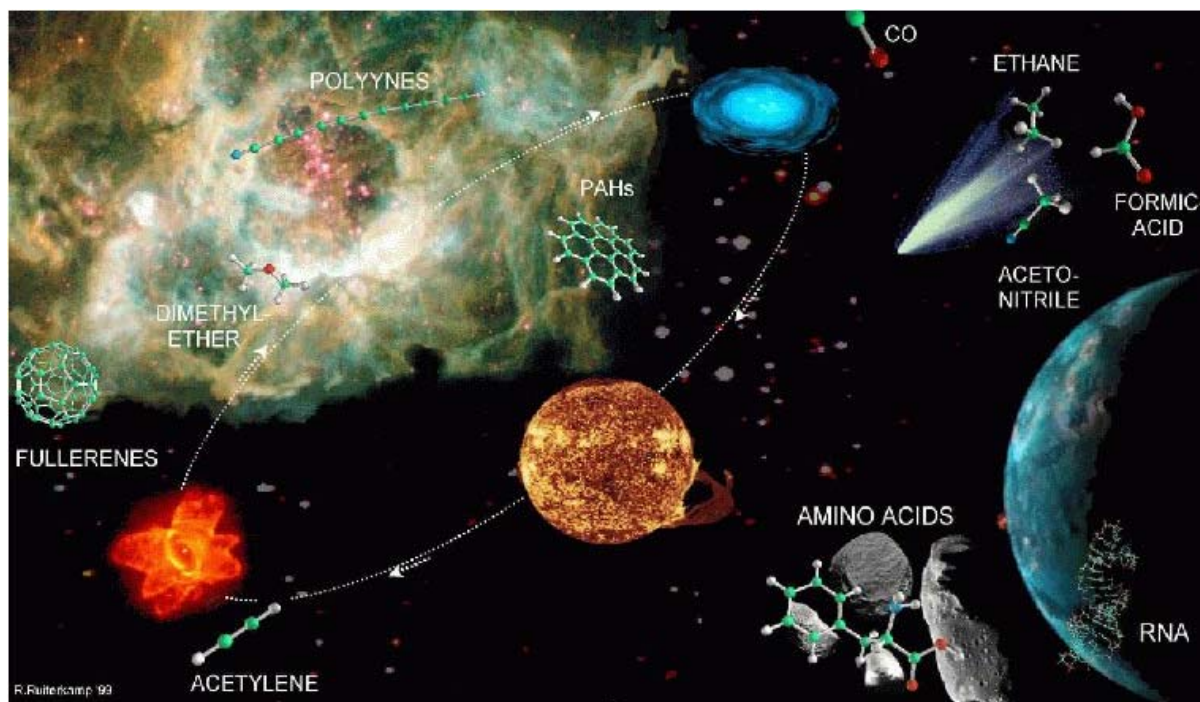
Les chapitres IV et V décrivent le travail et les résultats liés au développement du système chromatographique, mais également les capacités analytiques de ce dernier lorsqu'il est soumis aux conditions d'analyse in situ.



Enfin, le chapitre VI présente d'une part les premiers résultats destinés à évaluer la complémentarité du système chromatographique avec les techniques préparatoires d'échantillonnage présentes dans l'expérience, et d'autre part, les outils d'interprétation des futurs chromatogrammes in situ dont le développement a déjà été initié.

# Chapitre I.

## Les comètes et la chimie extraterrestre



Représentation d'une distribution des espèces moléculaires dans l'univers (source : <http://sci.esa.int>).

Au cours des dernières décennies, les progrès liés aux découvertes scientifiques et technologiques, par l'observation depuis la Terre et par l'exploration spatiale, ont permis d'améliorer considérablement nos connaissances sur le cosmos et plus particulièrement sur le système solaire. Outre la complexité de l'univers, nous nous sommes rendus compte que la matière organique qui compose les êtres vivants, se trouvait distribuée dans l'ensemble de l'univers. Elle n'est donc pas limitée à notre planète qui reste toutefois le seul lieu où existe la vie à notre connaissance.

De ce constat ont émergé trois questions principales :

- quelle est l'origine de l'univers, et plus particulièrement, quels sont les mécanismes de formation et d'évolution de la matière ?
- où peut-on trouver de la vie dans l'univers ?
- comment est apparue et s'est développée la vie sur notre planète ?

Ces questions sont évidemment beaucoup trop complexes pour espérer y répondre par une approche unique. C'est la raison pour laquelle un champ d'action multidisciplinaire, regroupant l'astrophysique, la chimie, la géologie et la biologie, est indispensable :

- l'astronomie et l'astrophysique permettent d'étudier le peuplement de l'espace par des atomes et des éléments lourds, qui sont à la base de la chimie.
- la géochimie et la chimie servent à comprendre l'évolution chimique de la matière interstellaire qui produit à la fois des espèces minérales, et des molécules organiques et inorganiques.
- la géologie et la géochimie permettent d'étudier les processus de formation des planètes.
- la pétrologie, la vulcanologie, la météorologie et l'océanographie permettent l'étude de la formation et de l'évolution des atmosphères et des océans planétaires.
- la chimie prébiotique et la biochimie permettent d'étudier les processus d'accumulation, de concentration et de complexification de la matière organique sur les planètes.

Parmi l'ensemble des outils d'étude développés au cours des dernières décennies, les techniques d'observation spectroscopiques ont donné accès à l'étude de la composition de nombreux objets de l'univers. Elle a donc contribué au fondement et au développement de la chimie extraterrestre, devenue désormais une voie d'étude importante dans la détermination de l'histoire de notre planète et de celle de la vie. Parmi l'ensemble des objets étudiés grâce à l'observation, les comètes apparaissent comme à même d'apporter des éléments de réponses aux questions posées précédemment. Voyons donc dans quelle mesure.

## **I.1. La chimie moléculaire extraterrestre**

L'un des principaux objectifs de l'étude de la nature et de la distribution des espèces chimiques dans l'univers est de comprendre la chaîne de l'évolution qui a pu aboutir à notre planète telle que nous la connaissons aujourd'hui et à l'existence de la vie, depuis les origines de l'univers. Afin de mieux comprendre cette chaîne, il faut en étudier chacun des maillons. Ceux-ci correspondent à des objets en relation, mais qui ont des échelles d'espace (galaxies, systèmes planétaires...) et de temps (durée de vie) bien différentes.

Le premier maillon correspond à **l'apparition de la matière** atomique et moléculaire, tel que le carbone que l'on trouve aujourd'hui dans l'ensemble de l'univers (Henning et Salama, 1998) et qui compose la matière organique nécessaire à la vie telle que nous la connaissons. En effet, cette matière n'était probablement pas présente aux origines de notre univers, ce dernier n'ayant vraisemblablement contenu que de l'hydrogène, du deutérium et de l'hélium dans son état primitif. Nous savons aujourd'hui que ce matériau est produit par la formation d'étoiles qui combinent des atomes légers pour en former de plus lourds au cours de la fusion thermonucléaire. En revanche, on ne sait pas comment s'enrichissent les différentes galaxies en éléments lourds au cours du temps et, par conséquent, il est aujourd'hui difficile

de dire si toutes les galaxies sont capables de donner naissance à des êtres vivants, tout comme la voie lactée.

Le second maillon correspond à **la formation des systèmes stellaires**. En effet, d'après les observations, la majorité des systèmes stellaires possèdent plusieurs étoiles jumelles alors que notre système solaire ne possède qu'une étoile simple. Bien que cela reste à prouver, les systèmes à étoiles multiples pourraient ne pas abriter de planètes capables d'abriter la vie contrairement aux systèmes simples comme le système solaire. Dans ce cas, il est important de comprendre pourquoi les systèmes stellaires sont différents. Il est probable que ces différences proviennent des conditions qui règnent à l'origine dans le disque planétaire, incluant la température, la densité et la composition chimique. D'autre part, étudier la formation et l'évolution des planètes au sein du système solaire permet de comprendre son histoire, et ainsi de cerner le caractère singulier de la Terre du point de vue de l'existence de la vie.

Enfin, la chimie extraterrestre intervient au niveau final de la chaîne : **l'apparition de la vie sur Terre**. En effet, afin d'expliquer son émergence, il est nécessaire de déterminer les conditions physico-chimiques requises, ce qui inclut d'expliquer l'origine de la matière organique qui a été mobilisée pour former les premiers êtres vivants. Cette dernière problématique peut trouver une réponse dans l'espace, soit en expliquant l'origine de ces composés par l'apport de matière extraterrestre au cours de la formation de la Terre, soit en comprenant l'évolution chimique interne de la planète qui a pu produire ces composés organiques, que ce soit dans l'atmosphère ou dans les océans (sources hydrothermales).

L'étude de la chimie extraterrestre peut donc permettre de :

- mieux appréhender et expliquer les mécanismes de formation des systèmes planétaires en faisant le lien entre la matière interstellaire et celle de ces systèmes.
- comprendre l'origine et l'évolution de notre planète.
- expliquer comment et dans quelles conditions peuvent apparaître les espèces vivantes et par conséquent, évaluer la distribution de la vie dans l'univers.

D'un point de vue pratique, il est évident que notre système solaire constitue le principal objet d'étude du fait que notre planète en fait partie d'une part, et qu'il soit le seul endroit connu où la vie est présente d'autre part. L'ensemble des objets qui le composent peuvent, par leur étude, apporter des éléments de réponse aux questions que l'on se pose sur sa formation, mais également à celles relevant de l'apparition de la vie : la vie a pu apparaître sur Mars compte tenu de la similarité entre la Terre primitive et Mars à la même époque ; le géofluide de Titan (le plus grand satellite de Saturne) est peut être le reflet de l'environnement terrestre primitif ; les impacts observés sur la Lune et Mercure sont les témoins d'intenses bombardements qu'ont subi les astres les plus gros et qui peuvent avoir fortement contribué à leur évolution ; Europe (un satellite de Jupiter) contient peut-être en son sein de l'eau liquide, voire des formes de vie....

Parmi ces objets, les comètes semblent occuper une position particulière. En effet, les modèles d'évolution du système solaire semblent montrer que les comètes n'auraient pas évolué depuis leur formation. Elles constituent donc une mémoire physique et chimique unique de la formation du système solaire, perdue par les planètes qui ont subi une évolution qui leur est propre. De plus, les comètes auraient contribué aux bombardements subits par les planètes au cours de l'histoire du système solaire, leur livrant leur contenu et contribuant ainsi à un apport de matière important tant pour la formation des océans et des atmosphères, que pour la chimie prébiotique.

Cette spécificité riche d'enseignements m'a amené à étudier ces astres, laissant espérer des réponses importantes sur l'origine et l'évolution du système solaire, et de la vie.

## I.2. Les comètes

### I.2.1. Généralités

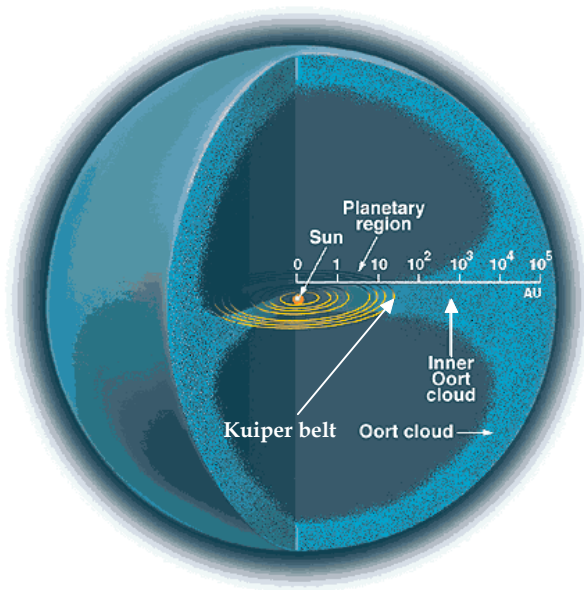
#### I.2.1.a. Les comètes dans le système solaire

Les comètes sont des "petits" corps du système solaire principalement composés de glaces et de poussières (Whipple, 1950), qui se répartiraient entre **deux réservoirs stables** (figure I.1.) :

- **la ceinture de Kuiper** (Weissman, 1995) formant un disque contenu dans le plan de l'écliptique, autour du Soleil. Le disque s'étendrait depuis l'orbite de Neptune jusqu'à environ 1000 UA\* du Soleil, contiendrait environ  $10^5$  comètes (Jewitt, 1999), et son existence serait corroborée par la découverte récente d'objets trans-Neptuniens (Jewitt et Luu, 1993 ; Jewitt et Luu, 1995).

- **le nuage d'Oort** (Weissman, 1996) composé d'une partie externe sphérique qui s'étendrait entre 10 000 et 100 000 UA du Soleil, et d'une partie interne plus massive en forme de disque (Levison et al., 2001). Ce nuage contiendrait entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$  comètes (Weissman, 1996).

Compte tenu de l'extrême éloignement du nuage d'Oort au Soleil, les comètes qui le composent ne peuvent être observées directement, et seul le passage de certaines d'entre elles dans le système solaire intérieur permet de prouver son existence. En effet, lorsqu'une comète subit une perturbation gravitationnelle de la part des planètes géantes (Kuiper) ou du passage d'une étoile près du Soleil (Oort), elle peut être précipitée dans le système solaire intérieur où elle est observable. L'origine de la comète se détermine alors d'après sa



**Figure I.1.** : Représentation schématique de la distribution des comètes dans le système solaire (adapté de : <http://zebu.uoregon.edu/disted/ph121/js23.html>).

trajectoire. Les comètes issues de la ceinture de Kuiper ont leur orbite incluse dans le plan de l'écliptique (Duncan et al., 1988) alors que les comètes du nuage d'Oort ont une orbite inclinée compte tenu de la structure des deux réservoirs. Les comètes se distinguent également d'après leur période, c'est à dire la durée nécessaire au parcours entier de leur orbite, estimée d'après leur trajectoire. Les comètes à longue période (période > 200 ans) sont issues du nuage d'Oort, et les comètes à courte période (période < 200 ans) se divisent entre les comètes de la famille de Jupiter dont l'aphélie (distance la plus éloignée du Soleil) se situe à une distance inférieure à 7 UA du Soleil et qui proviennent de la ceinture de Kuiper (Weissman, 1995), et celles de la famille de Halley qui proviennent du nuage d'Oort interne.

#### I.2.1.b. Structure cométaire

##### ★ Structure globale

Une fois précipitées vers le système solaire interne, les comètes voient leur environnement se réchauffer à l'approche du Soleil et leurs glaces subliment, entraînant l'émission de gaz et de poussières. Une atmosphère, appelée coma ou chevelure est ainsi

---

\* : 1 UA =  $1,5 \cdot 10^8$  km.

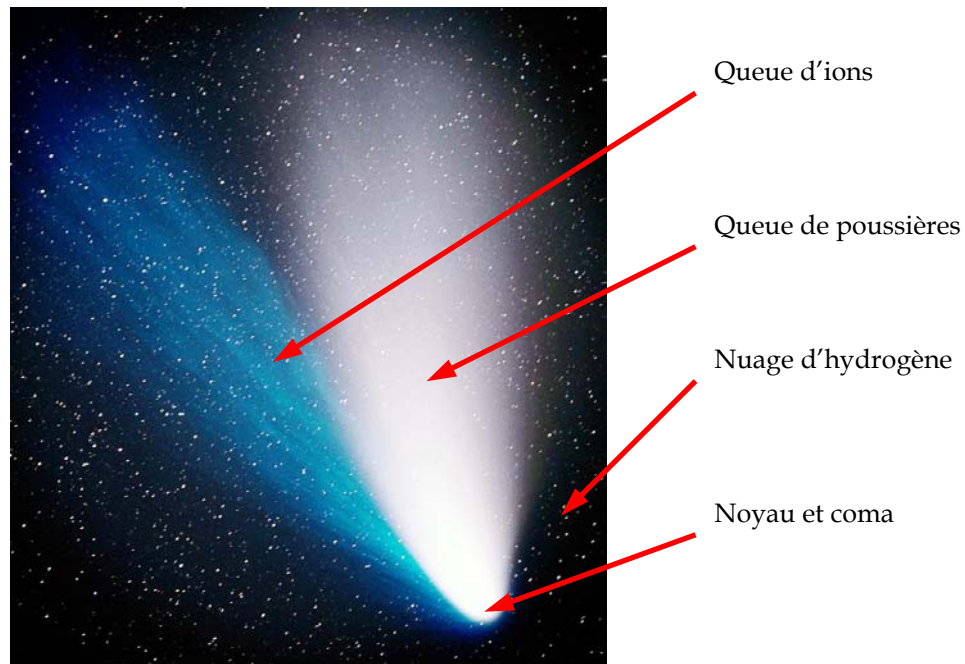


Figure I.2. : Structure d'une comète active (Hale-Bopp).

créée autour du noyau. On dit alors que la comète est active (figure I.2.). Comme le montrent les images de la comète P/Halley (figure I.3.) prises depuis la sonde Giotto en 1986 (Keller et al., 1986), les gaz sont émis essentiellement depuis la face éclairée de la comète, qui est la plus chaude. Cependant, certaines régions de cette face ne montrent pas d'activité, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence d'une croûte qui limiterait les zones d'émission (Komle et al., 1991 ; Lammerzahl et al., 1995 ; Strazzulla et al., 1991). Les émissions de gaz s'accompagnent d'un dégagement de grains glacés (Harris et al., 1997 ; Lellouch et al., 1998) dont la partie volatile sublime très près du noyau pour libérer des grains de poussière (Davies et al., 1997). L'observation de différentes comae montre qu'elles sont toutes principalement composées d'eau, de monoxyde et de dioxyde de carbone ainsi que de méthanol, d'autres gaz étant présents mais en quantités moins importantes (Crovisier, 1997b). Le rayon de la coma peut s'étendre de 10 000 à 100 000 km autour du noyau lorsque la comète est la plus active. Elle commence à se développer à des distances du Soleil qui varient en fonction des comètes, allant de 3 à 10 UA. Depuis la découverte des comètes P/Schwassmann-Wachmann 1 (Crovisier et al., 1995 ; Senay et Jewitt, 1994) et C/Hale-Bopp (Biver et al., 1996 ; Jewitt et al., 1996), on sait que le CO est relâché le premier à ces distances, alors que plus près du Soleil (~4 UA), c'est la sublimation de l'eau qui devient prédominante comme l'ont montré les expériences IKS et NMS à bord de Véga et



Figure I.3. : Image du noyau de la comète de Halley.

Giotto pour la comète de Halley (Combes et al., 1988 ; Krankowsky et al., 1986). Ceci semble être expliqué par une modification de structure de la glace d'eau, passant d'un état amorphe à un état cristallin, qui permet la libération du CO à de grandes distances du Soleil (Prialdnik, 1997). Le CO est donc issu de l'intérieur de la comète alors que l'eau sublime directement de la surface (Mekler et al., 1990). La production de gaz varie entre  $10^{27}$  et  $10^{31}$  molécules. $\text{sec}^{-1}$  à une distance de 1 UA du Soleil. Le début de l'activité de la comète s'accompagne de l'apparition d'une queue d'ions, formés par photoionisation des espèces présentes dans la coma (Lutz et al., 1993), qui sont entraînés par le vent solaire jusqu'à  $100 \cdot 10^6$  km de la comète, et d'une queue de poussières, libérées par la sublimation des glaces du noyau, dont la direction est courbe et opposée à celle du Soleil. C'est la partie de la comète visible à l'œil nu depuis la Terre et ses dimensions



peuvent atteindre 100 millions de kilomètres. Le taux de production de grains de poussière varie d'une comète à une autre et le rapport massique Poussière/Gaz peut varier de 0,1 (P/Schwassman-Wachmann 3 (Lisse et al., 1998) à 5 (C/Hyakutake (Jewitt et Matthews, 1997)). La taille de ces particules serait comprise entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$  d'après les observations de la lumière diffusée par les grains dans le domaine visible et par émission thermique infrarouge. D'après les données de la sonde Giotto et des observations radar, il est également possible que des grains de plus grosse taille (10 cm) se détachent du noyau (Crifo, 1994). Récemment, une troisième queue, composée d'atomes de sodium, mais plus difficilement observable a également été mise en évidence par des observations de la comète Hale-Bopp (Cremonese et al., 1997 ; Wilson et al., 1998). Ces atomes sont relâchés dans une région proche du noyau et semblent provenir exclusivement des grains de poussière, et non de la glace (Rietmeijer, 1999). Enfin, il faut souligner l'existence d'un nuage sphérique d'atomes d'hydrogène autour des comètes, dont le rayon peut atteindre  $100.10^6$  km.

### ★ Structure interne

D'un point de vue structural, les noyaux cométaires sont des petits astres poreux (Arpigny, 1994) de forme irrégulière dont le diamètre varie de quelques centaines de mètres jusqu'à des dizaines de kilomètres. Leur faible albédo, qui n'a pu être mesuré que sur très peu de comètes, est compris entre 0,02 et 0,04 ce qui en fait des objets sombres (Crovisier, 1999a). Cette caractéristique peut s'expliquer par leur porosité ou par la présence d'une couche de matériaux sombres en surface, qui pourraient être de nature organique (Strazzulla et al., 1991). Leur densité est encore mal connue puisqu'elle est actuellement évaluée entre 0,1 et 0,9 (Crovisier, 1997b). Cependant, la fragilité observée de certaines comètes, telles que P/Schwassman-Wachmann 3 (Boehnhardt et al., 1999 ; Crovisier et al., 1996), C/Linear (Weaver et al., 2001) et P/Shoemaker-Levy 9, qui se sont brisées lors de leur entrée dans le système solaire à cause d'interactions gravitationnelles, ou la perte de fragments d'une centaine de mètres de diamètres par la comète Hyakutake (Desvoires et al., 2000), laissent penser que les noyaux cométaires seraient constitués de plus petites entités qui se seraient associées par gravitation et impact (Beech et Nikolova, 2001 ; Weidenschilling, 1997 ; Weissman, 1986 ; Whipple, 1999). La nature exacte de la structure du noyau reste encore discutée entre le modèle de l'empilement de cométésimaux (Weissman, 1986), celui de la "glace collante" (Gombosi et Houppis, 1986) dans lequel la cohésion est maintenue par la glace, et le modèle intermédiaire "fractal" (Hughes, 1987) (voir également (Sears et al., 1999)). Enfin, bien que l'on n'ait que peu de recul sur l'évolution des comètes au fur et à mesure de leurs passages dans le système solaire intérieur, il semble qu'elles peuvent en effectuer un grand nombre en conservant leur activité (Cottin, 1999). Une fois l'ensemble des espèces volatiles évaporées (la comète est éteinte), le noyau ne serait plus qu'un agrégat de poussières à l'origine d'une catégorie d'astéroïdes (Campins et Swindle, 1998 ; Wetherill, 1991 ; Yeomans, 2001), une telle évolution ayant déjà été observée avec l'extinction de la comète 107 P/Wilson-Harrington (Lodders et Osborne, 1999).

#### I.2.1.c. Origine et composition générale

Notre vision des comètes, décrites pour la première fois par Whipple dans les années 50 (Whipple, 1950) comme des boules de neige sales, a beaucoup évolué avec la multiplication des observations et l'émergence d'expériences en laboratoire qui leurs sont dédiées. Le modèle aujourd'hui accepté, exposé pour la première fois par J.M. Greenberg en 1982 (Greenberg, 1982), présente **les comètes comme un agrégat d'une multitude de grains glacés issus du milieu interstellaire et qui possèdent un noyau minéral** principalement composé de silicates (figure I.4.), probablement sous la forme d'olivine et de pyroxène cristallins et amorphes (Greenberg et Li, 1996 ; Hanner et al., 1996 ; Harker et al., 1999 ; Hayward et al., 2000). **Ce noyau serait recouvert d'un manteau de composés organiques réfractaires** (solides à température ambiante), dont la présence a été confirmée par des mesures in situ (Kissel et Krueger, 1987). Il serait lui même recouvert **d'une couche de glace constituée d'espèces très volatiles** dont les

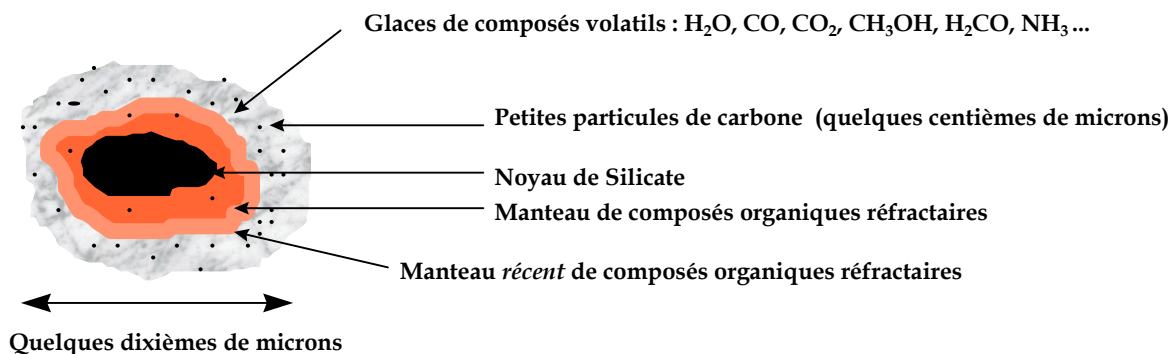


Figure I.4. : Particule de poussière interstellaire d'après le modèle de Greenberg (d'après (Cottin, 1999)).

principales sont  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . L'ensemble de ce manteau (la glace et le manteau réfractaire) est synthétisé dans le milieu interstellaire, et plus précisément dans les nuages moléculaires, essentiellement composés d'hydrogène, où les conditions (densité supérieure à  $1000 \text{ atomes.cm}^{-3}$  et  $T \sim 10 \text{ K}$ ) rendent possible la synthèse de composés légers ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) qui condensent sous forme de glace sur les noyaux de silicates (excepté  $\text{H}_2$ ), compte tenu de la faible température ambiante. La nature et l'abondance des espèces formées dépend de la forme majoritaire de l'hydrogène dans le nuage :

- si l'hydrogène se trouve sous sa forme atomique, ce sont les réactions d'hydrogénation qui vont être favorisées, privilégiant la formation d'espèces hydrogénées polaires ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- si l'hydrogène se trouve plutôt sous sa forme moléculaire, ce sont les réactions entre les autres atomes présents ( $\text{C}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{N}$ ) qui sont privilégiées, amenant à la formation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  qui sont des espèces apolaires (Allamandola et al., 1999).

Une fois formée, la glace est soumise aux rayonnements ultraviolets (UV) des étoiles voisines et au rayonnement cosmique qui apportent de l'énergie permettant de former de nouvelles espèces à partir de réactions radicalaires dans la glace. Des quantités significatives de composés organiques peuvent alors être produites (figure I.5.) dont des espèces complexes qui forment le manteau réfractaire (Allamandola et al., 1997 ; Allamandola et al., 1999). Les grains subiraient alors des cycles d'échange (Greenberg, 1982) entre le milieu interstellaire diffus (densité comprise entre 1 et  $1000 \text{ atomes.cm}^{-3}$  et  $T > 100 \text{ K}$ ) et le nuage

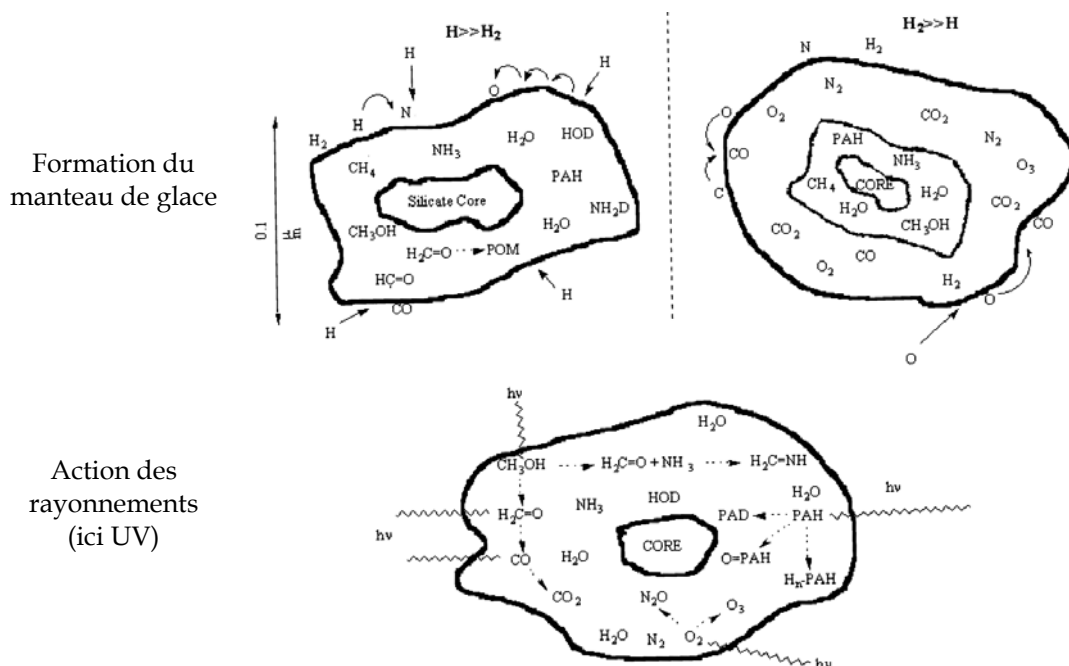


Figure I.5. : Chimie des grains interstellaires (d'après (Allamandola et al., 1999)).



moléculaire, aboutissant à la formation de plusieurs couches de manteau réfractaire, les plus anciennes ayant pu subir des altérations (et donc, des modifications de leur composition) dans le milieu interstellaire diffus où elles ne sont plus protégées des radiations par la couche de glace qui n'existe plus à cette température (Greenberg et al., 1995) (figure I.4.).

Il faut enfin souligner que les glaces cométaires incluraient, d'après les observations, des petits grains carbonés dont la taille atteindrait quelques centaines de nanomètres ainsi que des molécules de grande taille, probablement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Greenberg et Li, 1997 ; Li et Greenberg, 1997). Finalement, à partir de simulations effectuées en laboratoire et des observations de comètes, une estimation de la composition du noyau cométaire a été effectuée. Il renfermerait 26% (en masse) de silicates, 23% de molécules organiques réfractaires, 9% de particules carbonées, le reste étant composé d'un mélange d'espèces volatiles avec une prédominance d'eau (80% en quantité) (Greenberg, 1998).

## I.2.2. Les comètes et la formation du système solaire et de la Terre primitive

### I.2.2.a. Les comètes : des témoins des origines du système solaire ?

#### ★ Histoire(s) du matériau cométaire

D'après les modèles de formation du système solaire, les comètes se seraient formées après l'effondrement du nuage moléculaire proto-solaire sur lui-même, il y a environ 4,57 milliards d'années. Elles se seraient par la suite différenciées entre les deux réservoirs actuels à l'époque de la croissance des planètes géantes : les comètes de la ceinture de Kuiper, formées sur une orbite stable au delà de celle de Neptune, se seraient maintenues sur cette orbite jusqu'à aujourd'hui (Duncan et Levison, 1997), alors que les comètes du nuage d'Oort, formées à l'intérieur de l'orbite de Jupiter, auraient subi de fortes interactions gravitationnelles avec les planètes géantes en expansion qui les auraient éjectées hors du système solaire. L'ensemble des comètes aurait été maintenu à l'extérieur du système solaire depuis cette époque, dans un milieu froid et éloigné des rayonnements du Soleil, favorisant ainsi leur stabilité chimique, tout comme pour les astéroïdes de cette région. Les autres astres ont quant à eux vu leur composition évoluer compte tenu de l'augmentation de température et de pression dans l'environnement proche du proto-Soleil. **Les comètes ayant conservé une grande partie de leur composition en éléments volatils, elles sont considérées comme les astres les plus primitifs du système solaire.** Cependant, nous ne savons pas dans quelle mesure leur composition reflète celle des poussières interstellaires. En effet, **il existe trois modèles qui décrivent l'origine des comètes :**

- **le modèle interstellaire** qui les décrit comme un agrégat de poussières interstellaires dont la composition n'aurait pas évolué depuis leur formation (Greenberg, 1982).
- **le modèle de l'équilibre chimique** complet dans lequel le matériau présolaire est transformé jusqu'à l'équilibre chimique avec le milieu environnant dans la nébuleuse solaire (Engel et al., 1990 ; Lunine, 1997 ; Lunine et al., 1991).
- **un modèle intermédiaire** dans lequel l'efficacité de l'altération du matériau présolaire dans la nébuleuse est variable (Aikawa et al., 1999 ; Chick et Cassen, 1997 ; Fegley, 1999).

Or, la détermination du scénario réel de formation des comètes est importante car elle permettrait de contraindre les mécanismes de formation du système solaire des points de vue dynamique et chimique. En effet, la survie du matériel interstellaire impliquerait des processus d'intégration de la matière interstellaire dans la nébuleuse solaire relativement "doux", et la composition des objets du système solaire extérieur pourrait être liée à la chimie interstellaire plutôt qu'à la chimie de la nébuleuse solaire (Irvine, 1998).

★ Comment déterminer cette histoire ?

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées afin de déterminer le degré de conservation du matériau présolaire.

**L'étude des rapports isotopiques**  $(D/H)_{H_2O}$  (Blake et al., 1999 ; Bockelée-Morvan et al., 1998 ; Mousis et al., 2000),  $(H_{ortho}/H_{para})_{H_2O}^*$  (Crovisier, 1997b ; Crovisier, 1998 ; Mumma et al., 1987) et  $(D/H)_{HCN}$  (Meier et al., 1998a) des glaces cométaires tend à montrer que ces dernières ont une origine interstellaire. Cependant, l'incertitude des mesures est trop importante pour écarter la possibilité que la glace issue du milieu interstellaire ait été mélangée avec de l'eau qui a été transformée dans les régions internes de la nébuleuse solaire.

**L'étude de l'état de la structure du grain et de la glace** qui le recouvre donne quant à elle des résultats contradictoires : la présence de silicate cristallin dans les comètes (Crovisier, 1997b ; Hanner et al., 1994 ; Hanner et al., 1996) tend à prouver l'exposition de grains interstellaires (amorphes) à de fortes températures ( $\sim 1300K$ ), ce qui aurait eu pour effet de modifier la composition de ces grains. Cependant, l'ensemble des silicates observés ne sont pas cristallins et si on se réfère aux observations de la comète Hale-Bopp, aucune trace d'eau cristalline n'a été détectée à 7 UA du Soleil (Davies et al., 1997). Elle existe donc probablement sous forme amorphe ce qui implique que la comète n'a pas été exposée à une température supérieure à 100 K depuis sa formation et qu'elle a ainsi pu conserver la composition des grains interstellaires (Kouchi et al., 1994). L'apparence contradictoire de ces observations pourrait s'expliquer par l'apport de minéraux cristallins depuis des zones proches du Soleil vers les zones de formation des comètes, soit par flux turbulent (Bockelée-Morvan et al., 1998 ; Nuth et al., 2000), soit par le flux bipolaire de la nébuleuse solaire en accréation (Shu et al., 1996). De plus, toujours dans le cas de Hale-Bopp, une analyse des rapports isotopiques  $C^{12}/C^{13}$ ,  $N^{14}/N^{15}$  et  $S^{32}/S^{34}$  des espèces de la coma (Jewitt et al., 1997 ; Lis et al., 1998 ; Wyckoff et al., 2000 ; Ziurys et al., 1999) conduit à supposer, par comparaison avec le milieu interstellaire, qu'elles ont été formées dans le système solaire, sans présence de matière interstellaire. Mais cette conclusion ne peut pas être définitive puisqu'il est possible que les rapports isotopiques mesurés dans les comètes représentent ceux du nuage proto-solaire d'il y a 4,6 milliards d'années, alors que la composition isotopique des autres nuages interstellaires a pu évoluer depuis cette époque et s'écarter des rapports cométaires.

Enfin, une dernière méthode consiste à caractériser la composition chimique cométaire et plus précisément, **les abondances des espèces organiques dans le noyau**. En effet, puisque la chimie ionique et radicalaire hors équilibre à basse pression domine dans le milieu interstellaire, alors que dans la nébuleuse solaire c'est la chimie moléculaire qui domine compte tenu des conditions de température et de pression beaucoup plus élevées, les abondances des espèces formées dans ces milieux doivent être différentes. Cette constatation a d'ailleurs amené à considérer, à partir des abondances de  $C_2H_2$  (Brooke et al., 1996), HCN et HNC (Irvine et al., 1996), ainsi que  $C_2H_6$  et  $CH_4$  (Mumma et al., 1996), que les glaces de la comète de Hyakutake ont une origine interstellaire (Mumma, 1996). Bockelée-Morvan et al. (Bockelée-Morvan et al., 2000) montrent également la similarité des abondances des composés organiques détectés dans la coma de C/Hale-Bopp et dans le milieu interstellaire.

Cet ensemble de données montre que le problème est complexe, et tend à prouver que les comètes sont constituées de matériaux issus à la fois du milieu interstellaire et de la nébuleuse solaire, bien qu'il apparaisse évident que de plus amples données sont nécessaires afin de le confirmer (Bockelée-Morvan et al., 2000 ; Ehrenfreund et Schutte, 2000 ; Irvine, 1999). **Les comètes peuvent donc être à la fois des témoins de la composition de la nébuleuse solaire et du nuage moléculaire qui lui a donné naissance.**

---

\* : atome d'hydrogène dans les états de spin ortho et para.

★ De la composition des comètes à leurs conditions de formation

Il a également été établi que la nature des composés volatils piégés dans les glaces des comètes dépend de leurs conditions de formation, et principalement de la température et de la composition chimique à leur lieu de formation. En effet, comme le montrent des études menées par Notesco et Bar-Nun (Bar-Nun et Kleinfeld, 1989 ; Notesco et Bar-Nun, 1996 ; Notesco et al., 1997 ; Notesco et al., 1999b), les comètes formées dans des zones "chaudes" de la région de Jupiter-Saturne ne peuvent retenir que des espèces organiques évoluées ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$ , des hydrocarbures lourds) alors que les comètes formées dans les zones "froides" de la région d'Uranus-Neptune (et au delà) peuvent conserver des espèces beaucoup plus volatiles tels que les gaz nobles (Ar, Kr, Xe),  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  et les hydrocarbures légers ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Compte tenu de l'existence d'un gradient de température radial dans le disque protosolaire jusqu'à environ 30 UA du Soleil et de la distribution des lieux de formation des comètes, les comètes de la ceinture de Kuiper et du nuage d'Oort devraient donc se différencier en composition, de même que des comètes du nuage d'Oort entre elles. En effet, l'étendue de leur zone de formation implique des conditions beaucoup plus variées que celles de la zone de formation de la ceinture de Kuiper. Ce dernier point serait confirmé par la différence des abondances des espèces observées dans la coma des comètes C/Hyakutake, P/Halley, C/Hale-Bopp et C/Lee (Mumma et al., 2001), qui sont toutes issues du nuage d'Oort. Cependant, aucune des théories de formation actuellement utilisées ne tient compte de cet aspect (Mumma, 1996).

**La caractérisation des composés volatils présents dans les comètes est par conséquent un moyen de contraindre le lieu de formation des comètes, les conditions présentes au moment et à l'endroit de leur formation ainsi que leur histoire thermique.** Grâce à cette caractéristique, les températures des glaces des comètes P/Halley, C/Hale-Bopp et C/Hyakutake ont été déduites d'après les observations et les expériences de Notesco. Elles sont relativement proches, comprises entre 48 et 66 K (Notesco et al., 1999a), et compatibles avec la zone de formation d'Uranus-Neptune. La valeur obtenue pour C/Hale-Bopp a de plus été confirmée par Stern (Stern et al., 2000) qui a mis en évidence la présence d'argon dans la coma mais pas de néon, contraignant la température de formation à 35-40 K. Ce résultat montrerait soit que la nébuleuse solaire était plus riche en argon que ce que l'on pense actuellement, soit que la comète s'est formée dans la ceinture de Kuiper et a été éjectée dans le nuage d'Oort.

I.2.2.b. Les "livreurs" du système solaire

Au cours de la formation du système solaire, il a été montré que plusieurs épisodes de bombardements intenses des planètes intérieures ont eu lieu durant les 700 premiers millions d'années, des traces de ces bombardements étant enregistrées sous forme d'impacts à la surface de la Lune, de Mercure et de Mars. **Les corps qui ont percuté ces planètes peuvent être soit des astéroïdes soit des comètes, laissant supposer que ces dernières ont pu apporter une importante quantité de composés** qui n'étaient pas ou plus présents sur les planètes à l'époque des bombardements.

★ Les gaz nobles

**Les comètes sont probablement la source d'une partie significative des éléments volatils qui composent les atmosphères planétaires** (Delsemme, 2000 ; Owen et Bar-Nun, 1995), et notamment celles des planètes géantes (Owen et al., 1999 ; Owen, 1997). Une telle source pourrait expliquer la composition en gaz nobles de l'atmosphère terrestre, et principalement le faible rapport Xe/Kr et les rapports entre les isotopes du xénon qui ne semblent pouvoir être attribués à un apport météoritique (Owen et Bar-Nun, 1996 ; Owen et Bar-Nun, 1998 ; Owen et al., 1992 ; Owen et Nun, 1993). Ceci semble également vrai pour les atmosphères de Mars et Vénus si on tient compte de l'évolution respective des trois planètes. Toutefois, pour en avoir la confirmation, il faudrait détecter et mesurer l'abondance des gaz nobles dans les comètes. Or

pour le moment, seul l'Ar a été détecté par spectroscopie UV dans la coma de C/Hale-Bopp (Stern et al., 2000).

### ★ L'eau

De plus, **les comètes ont peut-être été une importante source d'eau pour les planètes** et plus particulièrement, les planètes du système solaire intérieur (Chyba, 1987 ; Chyba, 1990b). En effet, la température d'accrétion des planétésimaux qui ont formé les planètes primitives était sans doute trop élevée pour permettre de conserver leur eau, et l'eau présente dans la nébuleuse solaire n'a pas pu se condenser directement à leur surface. De plus, dans le cas du système terrestre, la Lune s'est probablement formée à la suite d'une collision entre la Terre et un objet aussi grand que Mars (Ida et al., 1997), ce qui a dû aboutir à l'éjection dans l'espace de la plupart des espèces volatiles présentes sur Terre. L'apport d'une telle matière après cet épisode (Oro et Cosmovici, 1997) semble donc requis pour expliquer la présence d'eau et d'une atmosphère dense sur notre planète.

Afin d'évaluer dans quelle proportion l'eau cométaire pourrait constituer l'eau des océans terrestres, on utilise la comparaison entre les rapports isotopiques D/H dans l'eau cométaire et océanique. Les mesures effectuées sur les comètes P/Halley (Balsiger et al., 1995 ; Eberhardt et al., 1995), C/Hale-Bopp (Meier et al., 1998b) et C/Hyakutake (Bockelée-Morvan et al., 1998) laissent apparaître une valeur  $D/H \sim 3.10^{-4}$  alors que dans le cas des océans terrestres, la valeur moyenne mesurée est  $D/H = 1,6.10^{-4}$  (Lecluse et al., 1996 ; Lecuyer et al., 1998), soit moitié moins. Ces résultats montrent que l'apport cométaire ne constituerait pas la source principale de l'eau terrestre. Certaines estimations récentes laissent d'ailleurs apparaître que les comètes n'auraient au plus apporté que 10% (en masse) de l'eau terrestre contre 50% pour les météorites carbonées (Dauphas et al., 2000 ; Morbidelli et al., 2000), le reste étant issu de la Terre primitive. Seulement, l'apport massif d'eau par les météorites n'est pas compatible avec la composition en gaz nobles de l'atmosphère terrestre ce qui laisse un doute sur la validité de ces modèles. De plus, il apparaît que les comètes de la ceinture de Kuiper pourraient avoir un rapport isotopique D/H différent des comètes du nuage d'Oort, mais aucune valeur n'a pour le moment été mesurée pour de telles comètes. Une autre explication avancée par Delsemme (Delsemme, 1999) est que les comètes formées dans la région de Jupiter pourraient avoir un rapport  $D/H = 1,2.10^{-4}$ , car au cours de leur formation, elles auraient pu recondenser de l'eau ayant séjourné à température élevée. D'après les simulations de trajectoire, ces comètes auraient majoritairement contribué à l'apport d'eau sur Terre (80%) ce qui permettrait d'expliquer le rapport D/H de l'eau océanique mesuré actuellement. Il est pourtant difficile de valider ce modèle car ces objets ne représenteraient que 4% des comètes du nuage d'Oort actuel (Delsemme, 1999), rendant faible la probabilité de pouvoir analyser leur composition. Enfin, Pavlov (Pavlov et al., 1999) avance la possibilité d'un abaissement du rapport D/H océanique par l'apport d'hydrogène par des poussières interstellaires ayant subi le rayonnement cosmique. Ceci corroborerait l'hypothèse que les comètes puissent être la source principale d'eau terrestre en dépit des hauts rapports isotopiques observés. **Par conséquent, il apparaît qu'il n'y a toujours pas de consensus quant à la part de l'eau qu'ont pu apporter les comètes sur les planètes du système solaire intérieur, mais des arguments existent pour supposer qu'elles en ont été une source notable.**

### ★ Les espèces organiques

Au delà de ces éléments importants pour notre planète et l'origine de la vie (eau liquide), **les comètes**, tout comme les météorites carbonées (Chamberlin et Chamberlin, 1908), **ont pu transporter des éléments organiques susceptibles d'avoir participé à l'évolution chimique qui a abouti à l'apparition de la vie sur Terre** (Oro, 1961).

Le seul problème lié à cette hypothèse concerne la survivabilité des espèces chimiques apportées par les comètes. Lors de leur entrée dans les atmosphères et de l'impact à la surface (sol ou océans), celles-ci subissent un fort réchauffement capable de détruire la

matière organique. Chyba (Chyba, 1990a ; Chyba et al., 1990) a montré que les espèces contenues dans le noyau de petites comètes (diamètre  $\approx 100\text{-}200$  m) pouvaient survivre dans le cas où l'atmosphère planétaire était suffisamment dense pour freiner les comètes. Or, d'après les études des atmosphères de Mars et Vénus, la Terre primitive pourrait avoir eu une atmosphère de 10 bar de  $\text{CO}_2$  à l'époque des bombardements, rendant efficace ce mécanisme. De plus, même si les gros impacteurs ont peu de chances de survivre, les particules qui s'échappent de leur noyau peuvent pénétrer plus facilement dans les atmosphères en conservant leur composition organique, comme cela a été montré pour les poussières interplanétaires collectées dans l'atmosphère terrestre (Clemett et al., 1993), dont une part significative peut être issue des comètes (Hanner, 1999 ; Jessberger, 1999 ; Strazzulla et Johnson, 1991).

Le flux de matière organique apportée par les poussières interplanétaires sur Terre est estimé à  $0,006 \text{ g.cm}^{-2}$  pour 100 millions d'années actuellement, mais celui-ci a dû être beaucoup plus important par le passé et il est estimé à  $20 \text{ g.cm}^{-2}$  pendant les quelques centaines de millions d'années qui ont séparé le dernier impact cataclysmique et l'apparition de la vie (Anders, 1989). Par conséquent, **les comètes pourraient donc être une source significative de composés organiques pour les planètes telluriques** (Chyba et Sagan, 1992 ; Whittet, 1997). Cependant, il reste deux éléments à définir plus précisément afin d'estimer son importance :

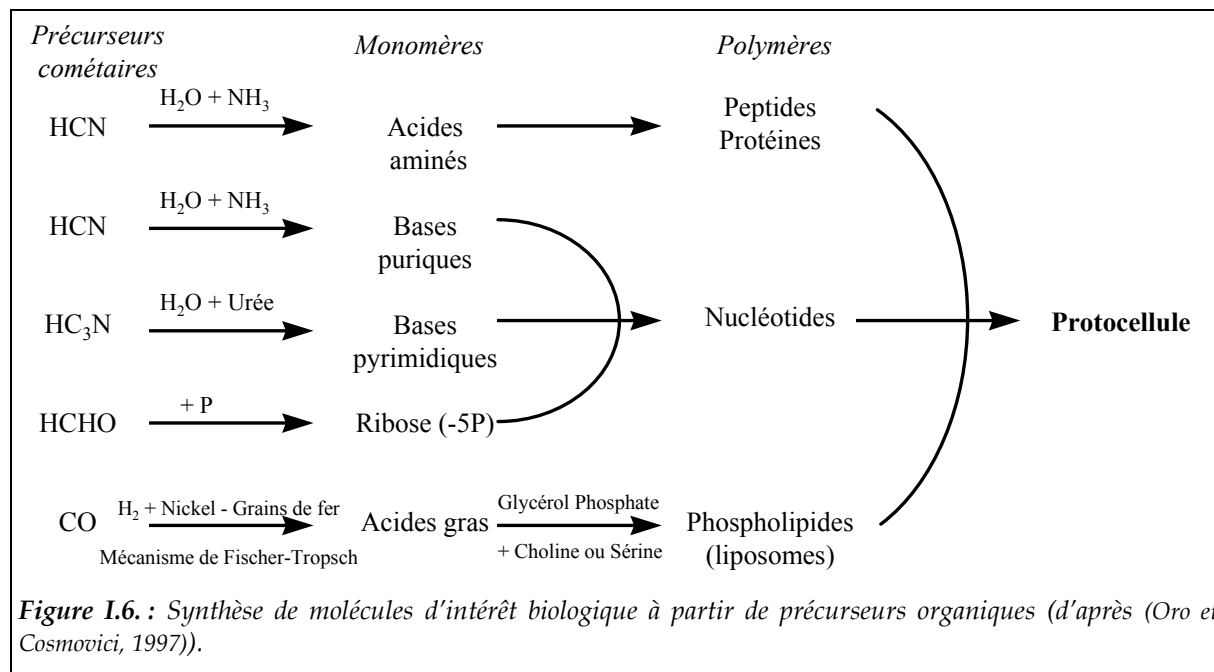
- l'histoire des impacts sur la Terre qui permet d'estimer précisément la quantité de matière organique qui a pu être apportée.
- la nature de l'atmosphère primitive terrestre qui, si elle est oxydée comme on le pense aujourd'hui, ne favorise pas la synthèse atmosphérique d'espèces organiques contrairement aux atmosphères réduites (Raulin, 1998). Ceci impliquerait alors que les sources extérieures (comètes, météorites) auraient été les principales sources de matériau organique.

#### ★ Nature des espèces organiques cométaires

Aucune des espèces qui constituent les briques élémentaires du vivant (les acides aminés, les bases puriques et pyrimidiques, les sucres et les acides gras) n'a clairement été identifiée, soit en raison des techniques de détection qui ne sont pas adaptées, soit parce qu'elles n'y sont pas présentes, faute d'eau liquide nécessaire à la synthèse de la plupart d'entre elles. Cependant, les spectres de masse enregistrés par l'expérience PUMA, lors de l'analyse in situ de grains cométaires dans la queue de poussière de la comète P/Halley, tendent à montrer la possible présence d'une base purique (Kissel et Krueger, 1987), **l'adénine**, qui peut être synthétisée en absence d'eau liquide (Oro et Cosmovici, 1997). De plus, des espèces organiques complexes, comprenant la **glycine** qui est le plus simple des acides aminés (Briggs et al., 1992), ont été détectées dans des analogues de matériau cométaire ou interstellaire produits au cours de simulations expérimentales. Par conséquent, **il semble possible que ces espèces soient présentes dans les comètes qui ont pu les apporter sur Terre.**

Cependant, **les noyaux cométaires sont plus sûrement des sources de composés précurseurs des molécules d'intérêt biologique** qui pourraient avoir été formées dans les océans terrestres, tels que **HCN,  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{CO}$**  qui ont été observées dans les comae. Le milieu interstellaire est riche en composés contenant des groupements nitriles, importants pour la synthèse des molécules d'intérêt biologique (figure I.6.). Ces molécules ne pouvant pas se former dans une atmosphère oxydée, comme pouvait l'être celle de la Terre primitive (Kasting, 1993 ; Palumbo et al., 2000), les comètes pourraient en être la principale source de composés. D'autres espèces contenues dans le matériau réfractaire des comètes et qui n'ont pas toutes été identifiées peuvent également être à l'origine de ces molécules. Ceci a notamment été montré par Kobayashi (Kasamatsu et al., 1997 ; Kobayashi et al., 1995a ; Kobayashi et al., 1995b) lors de l'hydrolyse en milieu acide du résidu d'une expérience de production de glaces cométaires qui a conduit à la formation d'acides aminés.

Enfin, **les comètes pourraient être la source d'un excès énantiomérique** (Chyba, 1997) d'espèces chimiques impliquées dans la formation des êtres vivants, ce qui pourrait expliquer la source de l'homochiralité des molécules biologiques (voir (Bonner, 1995 ; Thiemann, 1998) pour une revue). On peut également noter que d'autres éléments entrant dans la formation de la vie tels que phosphore (Kissel et Krueger, 1987 ; Radicati-Di-Brozolo et al., 1986), le fer et le nickel (Crovisier, 1997b), ont été détectés dans les comètes qui pourraient les avoir apporté sur Terre.



Par conséquent, il semble que les comètes ont pu jouer un rôle clé dans la chimie prébiotique qui a abouti à l'apparition de la vie sur Terre ou sur d'autres planètes. Pour cette raison, il apparaît important de dresser l'inventaire des espèces chimiques contenues dans le noyau cométaire et d'en déterminer les abondances afin de permettre d'évaluer l'importance de leur contribution à la chimie prébiotique.

### I.3. La chimie cométaire

#### I.3.1. Moyens d'étude

##### I.3.1.a. Etude directe

L'augmentation significative de la connaissance de la composition des comètes durant la dernière décennie a renforcé l'intérêt que soulèvent les ces astres l'heure actuelle. Ces avancées ont été obtenues à l'aide de plusieurs méthodes (figure I.7.).

##### ★ Les observations spectroscopiques

L'observation spectroscopique depuis la Terre ou l'espace (Crovisier, 1994), dans l'ensemble des domaines de rayonnement (UV (Festou, 1999a ; Stern, 1999), infrarouge (IR) (Crovisier, 1997a) et radio (Crovisier et Schloerb, 1991)) est historiquement la première à avoir été employée. Cette technique permet d'observer la signature des rayonnements émis par les espèces chimiques (molécules, ions et radicaux) présentes dans les comètes, lorsque les comètes se trouvent dans le système solaire intérieur. Ces espèces peuvent alors être identifiées et leur taux de production (nombre de molécules émises par le noyau en 1 sec),

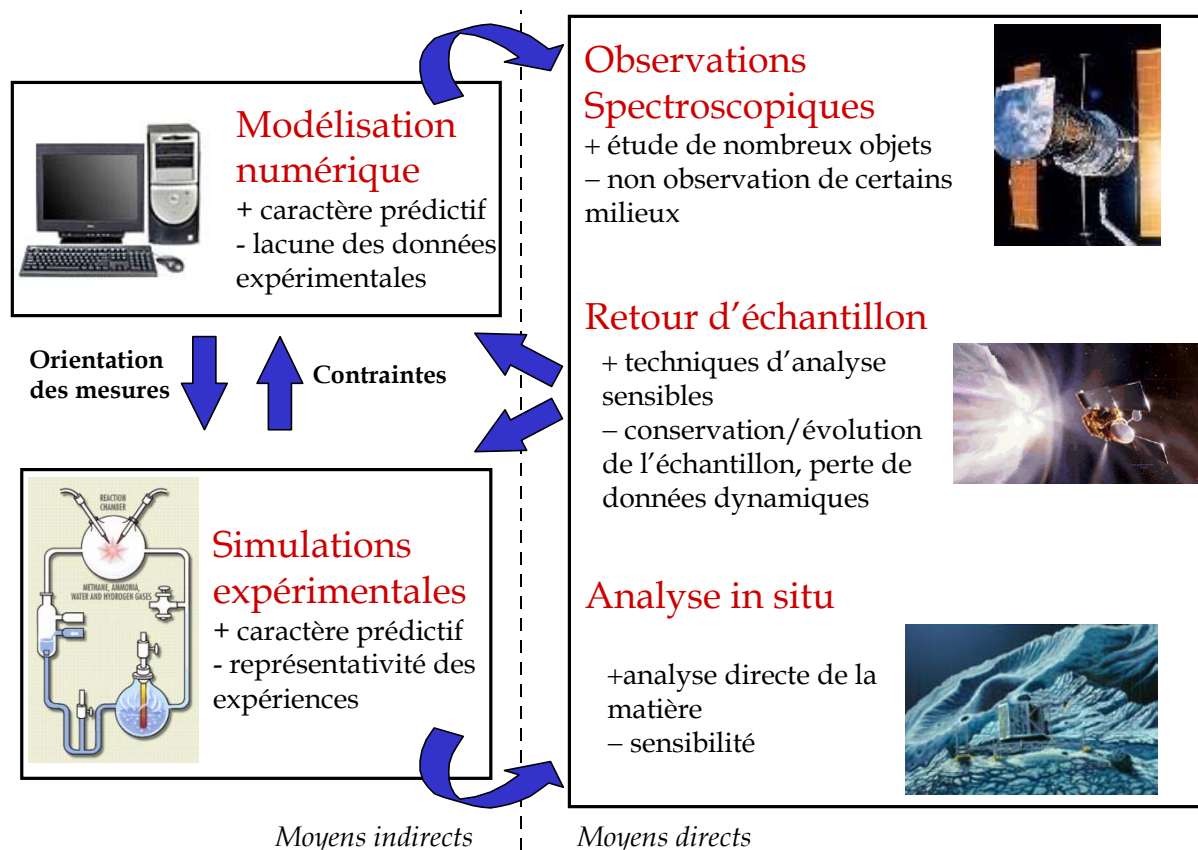


Figure I.7. : Moyens d'étude et de caractérisation de la composition chimique cométaire.

estimé (Crovisier, 1994 ; Crovisier, 1997b). **L'observation spectroscopique est actuellement la méthode la plus employée et la seule ayant permis d'étudier et de comparer une population importante de comètes** (A'Hearn et al., 1995 ; Fink et Hicks, 1996). Bien que plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse comparée aux autres techniques, **elle ne permet cependant pas d'obtenir des informations directes du noyau**. En effet, les observations ne sont possibles que lorsque les comètes se trouvent dans le système solaire intérieur où la présence de leur coma dense empêche de "voir" leur noyau. Les observations spectroscopiques sont donc utilisées pour déduire la composition du noyau à l'aide de modèles numériques qui permettent d'estimer les émissions des espèces du noyau. Ils sont liés soit au noyau, soit à la coma et décrivent soit les processus physiques (Crifo, 1994 ; Enzian et al., 1999), soit les processus chimiques (Huebner et al., 1991) liés à ces parties de la comète (voir (Cottin et al., 1999) pour une discussion plus détaillée). Bien que l'association de ces quatre types de modèles serait nécessaire à une parfaite modélisation des émissions, ils sont cependant développés de manière indépendante compte tenu de la trop grande complexité des phénomènes modélisés, qui empêche leur association. Leur utilisation indépendante permet néanmoins de donner des informations qui associées, permettent de comprendre les émissions du noyau.

Toutefois, plusieurs problèmes sont liés à cette méthode :

- certaines espèces ne sont pas détectées directement parce qu'elles sont dégradées sous forme d'ions, de radicaux, d'atomes ou d'autres molécules, soit par photochimie, soit par des processus thermiques. On les appelle espèces "filles" par opposition aux molécules "mères", directement issues du noyau. Par conséquent, on a besoin de modèles chimiques pour remonter aux molécules mères et à leur abondance. Cependant, ces modèles possèdent des lacunes : ils ne peuvent tenir compte que des espèces les plus volatiles présentes ou

supposées être dans la coma ; les données réactionnelles impliquant des radicaux et des ions, composante importante des espèces de la coma, sont mal connues.

- l'existence de sources étendues de molécules. Ces sources présentes dans la coma sont dues à la décomposition d'une espèce incluse dans le manteau organique des grains cométaires, ou d'une molécule plus lourde. Elles provoquent une augmentation de la quantité d'espèces volatiles observées dans la coma. Ainsi, il est difficile de quantifier les émissions de ces espèces, et ce d'autant plus que les molécules mères ne sont pas identifiées dans la plupart des cas. C'est le cas par exemple de CO et de H<sub>2</sub>CO dont l'une des sources pourrait être le polyoxyméthylène (polymère de formaldéhyde) (Boice et al., 1990 ; Cottin, 1999 ; Crovisier, 1999b ; DiSanti et al., 1999 ; Greenberg et Li, 1998 ; Meier et al., 1993).
- des réactions de formation de molécules peuvent également avoir lieu dans la coma interne, également appelée sphère de collision, où la densité des espèces chimiques est suffisante pour permettre ces réactions ( $>10^6 \text{ cm}^{-3}$ ). La détection de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HCO<sub>2</sub><sup>+</sup> (qui pourraient être formés par protonation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) par spectrométrie de masse dans la coma de P/Halley rendrait compte de tels processus. De plus, récemment, Irvine (Irvine et al., 1998a ; Irvine et al., 1998b) a proposé que HNC serait synthétisé à partir de HCN et serait la première molécule détectée dans la coma qui prouverait la possibilité de réactions chimiques aboutissant à la production de molécules neutres. Seulement, ce chemin ne permet pas la production de HNC observé dans la coma de C/Hyakutake (Rodgers et Charnley, 1998) ou de C/Lee (Biver et al., 2000 ; Rodgers et Charnley, 2001) et sa source se trouverait plutôt dans le matériau réfractaire des comètes. Par conséquent, aucune preuve de formation de molécules à partir de réactions chimiques dans la coma n'a été mise en évidence, mais elles pourraient fortement contribuer à la chimie interne de la coma et donc, rendre plus difficile l'interprétation des observations.
- la qualité des observations et la superposition des spectres des molécules présentes dans la coma peuvent empêcher la détection d'espèces rares.
- l'activité variable des comètes en fonction de la distance au Soleil (Biver et al., 1997) rend difficile la détermination de l'abondance des espèces cométaires observées. En effet, les rapports d'émission des espèces cométaires varie avec la position de la comète, montrant que les mécanismes d'émission ne sont pas les mêmes pour toutes les espèces au même instant. Par conséquent, les abondances relatives mesurées dans les comae ne sont pas représentatives des abondances relatives du noyau.

### ★ Le retour d'échantillons

**Cette méthode consiste à effectuer la caractérisation chimique d'un échantillon de l'objet d'étude en laboratoire**, et à l'aide de l'ensemble des techniques analytiques qui sont disponibles sur Terre. C'est ce qu'ont permis les missions habitées Apollo en rapportant de la roche lunaire sur notre planète. Aujourd'hui, le retour d'échantillon est envisagé de manière robotisée (principalement pour des raisons technologiques et de coûts d'une mission habitée). Parmi les sondes d'exploration spatiales actuellement opérationnelles, seule celle de la mission Stardust doit permettre de rapporter sur Terre (2006) des poussières cométaires collectées dans la queue de la comète P/Wild 2 et des poussières présentes dans le milieu interplanétaire (Brownlee et al., 2000). Toutefois, les poussières cométaires collectées auront perdu leur glace et leur manteau réfractaire, s'il est encore présent, sera probablement altéré compte tenu de la distance au noyau de collecte des grains par la sonde. Par conséquent, l'analyse chimique de ces grains ne devrait apporter que des informations partielles sur la composition en matière organique des grains cométaires (éléments les plus lourds). Ces données seront néanmoins précieuses pour l'amélioration des connaissances sur les comètes et leur lien avec les poussières interplanétaires.

Hormis les difficultés technologiques (maintenir l'échantillon froid, éviter les contaminations...), **le retour d'échantillon ne garantit en aucune manière la non altération chimique et physique des échantillons** prélevés sur la comète au cours du long voyage de



retour de la sonde sur notre planète. De plus, la collecte des échantillons est restreinte dans l'espace et le temps et ceux-ci peuvent très bien ne pas représenter les propriétés globales de l'objet. Enfin, la quantité d'échantillon rapportée sera beaucoup plus faible dans le cas des comètes (quelques grains avec la mission Stardust) et de Mars (quelques grammes de sol), que dans le cas de la Lune (plusieurs centaines de kilogrammes de matériau), ce qui engendrera des contraintes sur les techniques analytiques utilisées ainsi que sur le nombre d'analyses possibles de ces échantillons. Notons que l'apport naturel de tels échantillons (que sont les météorites et les poussières interplanétaires) sur notre planète permet de collecter du matériau plus "aisément" et ainsi, d'avoir accès à un plus grand nombre d'analyses. Le problème lié à ces échantillons est leur degré de transformation et de contamination chimiques qui ont pu avoir lieu au cours de leur voyage ou lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre et leur dépôt sur le sol. On comprend alors la nécessité de prélever un tel échantillon à sa source. Néanmoins, aucun retour d'échantillon cométaire n'a pour le moment été effectué, et bien que cette technique permette théoriquement une étude plus exhaustive et plus efficace des échantillons ramenés, elle est soumise à de nombreuses contraintes techniques et analytiques qui sont loin de garantir une caractérisation parfaite du matériau cométaire.

★ L'analyse in situ

**Cette dernière méthode directe consiste à procéder à des analyses directement sur l'objet étudié et c'est cette approche que j'ai abordée dans mon travail. Elle permet d'effectuer des mesures sur de la matière non altérée.** A l'heure actuelle, seuls des vaisseaux inhabités ont été envoyés dans l'espace pour ce type d'exploration, et ce sont des instruments automatiques qui effectuent les mesures. La durée de vie des sondes et des instruments qu'elles embarquent peut permettre de suivre l'évolution et les transformations de l'objet étudié dans le temps, ainsi que d'analyser une série d'échantillons. En revanche, cette méthode limite les techniques analytiques utilisables compte tenu des fortes contraintes opératoires et spatiales auxquelles doit se plier l'instrumentation. De plus, comme dans le cas du retour d'échantillon, la mesure est pour le moment limitée dans l'espace puisque toutes les sondes envoyées à ce jour n'ont pas la capacité de se déplacer à la surface ou dans l'atmosphère de l'objet d'étude. Dans le cas des comètes, des analyses in situ ont déjà eu lieu dans la queue et la coma de la comète P/Halley lors de son dernier passage dans le système solaire intérieur en 1986. A cette occasion, une flottille de sondes a été lancée à sa rencontre mais seule la sonde européenne Giotto et les sondes soviétiques Véga se sont approchées du noyau. Les instruments qu'embarquaient ces sondes ont permis d'analyser la composition de la coma ainsi que la composition des grains cométaires émis par le noyau. Cependant, aucune mesure n'a été effectuée sur le noyau. Actuellement, la sonde Stardust est en route vers la comète P/Wild 2 pour en ramener des échantillons de poussières et effectuer des analyses des grains de poussière éjectés par la comète grâce à l'expérience Cometary Impact Dust Analyzer (CIDA) (Brownlee et al., 2000), similaire aux expériences utilisées dans le cas des missions Giotto et Vega.

★ Conclusion

Au vu de l'ensemble de ces considérations, **aucune des méthodes utilisées actuellement ne permet de caractériser totalement la composition d'une comète**, mais elles apparaissent complémentaires.

En examinant ces techniques séparément, on voit d'abord que la spectroscopie permet d'observer facilement un nombre important de comètes. Le retour d'échantillon permet d'avoir accès à des techniques d'analyse sensibles mais sans garantir que l'échantillon n'a pas été altéré. Enfin, l'analyse in situ permet d'obtenir des informations directes sur le matériau étudié, mais se limite à quelques techniques d'analyses qui ne

peuvent être aussi sensibles dans l'espace que sur Terre, compte tenu de leurs conditions d'utilisation.

Mais l'association de ces trois approches offre une large synergie qui montre clairement l'intérêt d'utiliser en parallèle l'ensemble de ces méthodes. En effet, la spectroscopie permet de recadrer les mesures in situ dans le contexte de (ou des) l'astre(s) étudié(s), la mesure in situ permet de choisir le meilleur site pour une collecte de matériau dans le cadre d'un retour d'échantillon, et la comparaison des caractéristiques d'un même matériau analysé in situ et rapporté sur Terre permet d'évaluer l'altération qu'il a pu subir durant son transport, et ainsi remonter à sa composition originale de manière précise. Cependant, **seule l'analyse in situ permet de "garantir" une analyse du matériau cométaire non altéré.**

### I.3.1.b. Etude indirecte

Compte tenu des difficultés à obtenir des informations directes sur la composition chimique cométaire, des outils de simulation tant numériques qu'expérimentaux peuvent être utilisés.

#### ★ La simulation expérimentale

**Elle est la principale source d'information sur la composition cométaire et vise à reproduire la composition chimique du noyau cométaire à partir d'expériences en laboratoire qui simulent l'histoire des grains contenus dans les nuages moléculaires.** Ces simulations tentent principalement de reproduire l'évolution du manteau de glace lorsqu'il est soumis à des sources d'énergie qui peuvent être présentes dans le milieu interstellaire ou dans le système solaire : les rayonnements UV principalement émis par les étoiles ; les bombardements de particules énergétiques (rayons cosmiques, vent solaire) ; les processus thermiques (passage du nuage moléculaire au nuage diffus, passage près du Soleil, décroissance radioactive de radionucléides). Pour cela, on génère de façon contrôlée des glaces composées d'un mélange d'espèces volatiles représentatives des espèces détectées dans le milieu interstellaire, en qualité et en quantité variables, que l'on soumet aux différents types de dépôt d'énergie énumérés précédemment (chapitre I.2.1.c.). Dans la plupart des expériences pour le bombardement de particules et (Schutte et al., 1993a ; Schutte et al., 1993b) pour les processus thermiques), on observe une modification de la composition de la glace liée à la formation et la réaction de radicaux (voir (Allamandola et al., 1988 ; Bernstein et al., 1995 ; Briggs et al., 1992 ; Greenberg et Mendoza-Gomez, 1993) pour l'irradiation UV, (Kasamatsu et al., 1997 ; Kobayashi et al., 1995b ; McDonald et al., 1996 ; Moore et al., 1996 ; Moore et al., 1991 ; Strazzulla, 1997 ; Strazzulla, 1999). Lorsqu'on ramène l'échantillon à température ambiante, un résidu organique réfractaire reste alors que les composés volatils ont sublimé. Ces résidus semblent ne se former que lorsque la glace contient des molécules polaires telles que  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{NH}_3$  (Bernstein et al., 1997). Les glaces apolaires, dont les espèces majoritaires sont  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  et qui sont présentes en majorité dans certaines zones des nuages interstellaires, ne conduisent pas à la formation de molécules plus lourdes par irradiation (Ehrenfreund et al., 1997). Des spectres de résidus formés au cours de telles expériences, concordant avec des observations de poussières interstellaire (Greenberg et Li, 1997 ; Greenberg et al., 1995 ; Pendleton et al., 1994), semblent valider cette approche en tant que méthode de formation de matériau analogue au manteau réfractaire des poussières interstellaires et cométaires

De plus, des études plus spécifiques sont également menées sur des espèces réfractaires afin de remonter à la nature des molécules qui sont à l'origine des sources étendues observées dans la coma. Notamment, des études de dégradation thermique et photolytique ont mis en évidence la probable origine de la source de  $\text{H}_2\text{CO}$  par dégradation du polyoxyméthylène (Cottin et al., 2001a). Ces outils permettent donc de montrer la possible existence d'espèces chimiques autres que celles détectées pour l'instant, et de tenter de les identifier. Elles peuvent donc permettre de prédire quelle pourrait être la composition de

l'objet étudié mais elles nécessitent confirmation par des mesures (télédétection, mesure in situ).

### ★ La modélisation numérique

Dans le cas des comètes, le noyau a été le sujet de peu d'études par cette méthode, compte tenu de la grande incertitude sur sa composition et des lacunes concernant les réactions chimiques des espèces à l'état de glace. A ma connaissance, seuls des calculs *ab initio* ont été menés sur des glaces représentatives de celles du milieu interstellaire pour tenter d'identifier des réactions chimiques possibles et d'identifier les composés réfractaires susceptibles de se former par effet thermique et se retrouver dans les glaces cométaires (Woon, 1999 ; Woon, 2001). Un modèle chimique très simplifié a également été utilisé afin d'évaluer l'influence des rayonnements ionisants (rayons cosmiques et décroissance radioactive de radionucléides qui pourraient se trouver dans le noyau) sur la chimie du noyau et sur la possible conservation d'un excès énantiomérique dans les comètes (Navarro-Gonzalez et al., 1992 ; Navarro-Gonzalez et Romero, 1996). Néanmoins, ce modèle n'utilise que des réactions en phase liquide et ne tient pas compte de l'ensemble des espèces chimiques du noyau. Par conséquent, **peu de recherches ont été effectuées dans cette voie et aucune information n'a pu être réellement apportée sur la composition chimique du noyau par ce moyen.**

### I.3.2. Que savons nous de la composition chimique cométaire ?

Les connaissances sur la composition chimique cométaire proviennent de découvertes relativement récentes obtenues à l'aide des observations spectroscopiques, de l'analyse in situ par spectrométrie de masse de grains de poussière issus de la comète P/Halley, et des simulations expérimentales.

### ★ Les observations spectroscopiques

**Le but principal de la détermination de la composition de la coma est de déterminer la composition du noyau cométaire.** Grâce aux observations spectroscopiques, et au passage de deux comètes (C/Hale-Bopp et C/Hyakutake) particulièrement actives durant la période 1995-1996, les espèces volatiles majoritaires de la coma, ayant une abondance supérieure à un 1% par rapport à l'eau, ont probablement toutes été identifiées (Crovisier et Bockelée-Morvan, 1999). On recense à présent des dizaines d'espèces chimiques (ions,

Espèces organiques	Abondance relative à H <sub>2</sub> O	Espèces inorganiques	Abondance relative à H <sub>2</sub> O
CH <sub>4</sub> *	0,1-0,81	H <sub>2</sub> O*	100
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1-0,9	CO*	0,9-43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,13-0,67	CO <sub>2</sub> *	2,2-13
H <sub>2</sub> CO*	0,03-4	NH <sub>3</sub> *	0,1-1,8
CH <sub>3</sub> CHO	0,025	N <sub>2</sub> *	0,02-0,2
CH <sub>3</sub> OH*	0,9-7	Ar	1
HCOOH	0,05-0,09	H <sub>2</sub> S*	0,1-0,6
CH <sub>3</sub> OCHO	0,05-0,08	H <sub>2</sub> CS	0,02
HCN*	0,05-0,2	CS <sub>2</sub>	0,1-0,2
HNC	0,007-0,04	S <sub>2</sub>	0,005-0,05
HNCO	0,04-0,13	OCS	0,1-0,6
CH <sub>3</sub> CN	0,01-0,02	SO <sub>2</sub>	0,15-0,23
HC <sub>3</sub> N	0,02	SO	0,2-0,8
NH <sub>2</sub> CHO	0,01-0,08		

\* : espèces également détectées par les expériences NMS ou IMS.

**Tableau I.1. : Espèces détectées dans la coma des comètes observées par spectroscopie.**

radicaux, molécules et atomes) dont plus d'une vingtaine sont des espèces moléculaires ou atomiques stables. Ces dernières sont présentées dans le tableau I.1. avec leurs abondances relatives. On constate que l'ensemble de ces espèces sont très volatiles et qu'elles regroupent à la fois des espèces organiques et inorganiques qui contiennent les cinq principaux éléments : H, C, O, N et S.

D'après les observations de l'évolution de leur abondance avec la distance au noyau, on constate que l'ensemble de ces espèces sont issues du noyau, mais que pour une partie d'entre elles, il existe une source étendue qui se trouve à distance notable du noyau (tableau I.2.). Les grains glacés pourraient être les porteurs de ces sources, mais aux distances proches du Soleil, la température à la surface de la comète est telle que tous les composés volatils subliment rapidement et la source des grains glacés se confond alors avec la source du noyau (Crovisier, 1999b ; Festou, 1999b), alors que les sources étendues sont toujours observées. Par conséquent, l'hypothèse la plus probable de l'origine de ces sources est la matière réfractaire contenue dans les grains cométaires, si on tient compte du modèle interstellaire. La matière réfractaire se décomposerait par réaction photochimique ou thermique à distance du noyau pour relâcher des molécules ou des radicaux qui peuvent eux mêmes être photolysés. Bien que dans certains cas, le parent principal de l'espèce de la source étendue soit identifié, comme c'est le cas pour CN qui semble être issu de HCN (Ziurys et al., 1999), la contribution d'autres molécules de manière mineure n'est pas à exclure.

**Tableau I.2. : Espèces détectées dans la coma et leurs parents potentiels.**

Sources étendues		Radicaux dont la source n'est pas totalement connues	
Espèces filles	Espèces mères	Espèces filles	Espèces mères
H <sub>2</sub> CO <sup>8,9,12,14,30</sup>	POM <sup>13</sup> ?	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>20,23</sup> (majoritaire)
CO <sup>11,12,15, 19, 31</sup>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ? <sup>1,18</sup>		CHON <sup>20</sup> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , amines)
	H <sub>2</sub> CO		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>24</sup>
OCS <sup>32</sup>	CHON <sup>32</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ? <sup>1</sup>
HCN <sup>33,34,35</sup>	CHON <sup>33,34,35</sup>		CHON <sup>16</sup>
HNC <sup>33,34,35</sup>	(PolyHCN <sup>36</sup> )		HC <sub>3</sub> N <sup>27</sup>
CN <sup>6,7</sup>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>2,21</sup>		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>28</sup>
	HC <sub>3</sub> N <sup>2,21</sup>		
	CH <sub>3</sub> CN <sup>2</sup>		
	HCN <sup>2</sup>	NS	?
	HNC <sup>2</sup>		
	CHON <sup>6,7</sup>		
	(polyHCN <sup>25</sup> )		
C <sub>2</sub> <sup>3,26,29</sup>	CHON <sup>3,22,26</sup>		
	(HAP <sup>10</sup> )		
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>3,17</sup>		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>5</sup>		

<sup>1</sup>: (Huntress et al., 1991) ; <sup>2</sup>: (Bockelee-Morvan et al., 1984) ; <sup>3</sup>: (Combi et Fink, 1997) ; <sup>5</sup> (Crovisier, 1997a) ; <sup>6</sup> (Klavetter et A'Hearn, 1994) ; <sup>7</sup> (A'Hearn et al., 1986) ; <sup>8</sup> (Meier et al., 1993) ; <sup>9</sup> (Colom et al., 1992) ; <sup>10</sup> (Moreels et al., 1994) ; <sup>11</sup> (DiSanti et al., 1999) ; <sup>12</sup> (Boice et al., 1990) ; <sup>13</sup> (Cottin et al., 2001a) ; <sup>14</sup> (Colom et al., 1992) ; <sup>15</sup> (Womack et al., 1997) ; <sup>16</sup> (Greenberg et Li, 1998) ; <sup>17</sup> (Sorkhabi et al., 1997) ; <sup>18</sup> (Brucato et al., 1997) ; <sup>19</sup> (Eberhardt et al., 1987) ; <sup>20</sup> (Meier et al., 1994) ; <sup>21</sup> (Irvine et al., 2000) ; <sup>22</sup> (Hicks et Fink, 1997) ; <sup>21</sup> (Bockelee-Morvan et Crovisier, 1985) ; <sup>22</sup> (Biver et al., 1999) ; <sup>23</sup> (Kawakita et Watanabe, 1998) ; <sup>24</sup> (Korth et al., 1989) ; <sup>25</sup> (Rodgers et Charnley, 2001) ; <sup>26</sup> (DiSanti et Fink, 1991) ; <sup>27</sup> (Crovisier, 1998) ; <sup>28</sup> (Jackson, 1991) ; <sup>29</sup> (Festou et al., 1987) ; <sup>30</sup> (Meier et al., 1993) ; <sup>31</sup> (Mumma et al., 1996) ; <sup>32</sup> (DelloRusso et al., 1998) ; <sup>33</sup> (Rodgers et Charnley, 1998) ; <sup>34</sup> (Rodgers et Charnley, 2001) ; <sup>35</sup> (Biver et al., 2000) ; <sup>36</sup> (Matthews et Ludicky, 1992).

De plus, dans certains cas, aucun parent n'a pu être identifié pour la source étendue, comme pour OCS qui a été observé dans les comètes C/Hale-Bopp et C/Hyakutake (DelloRusso et al.,

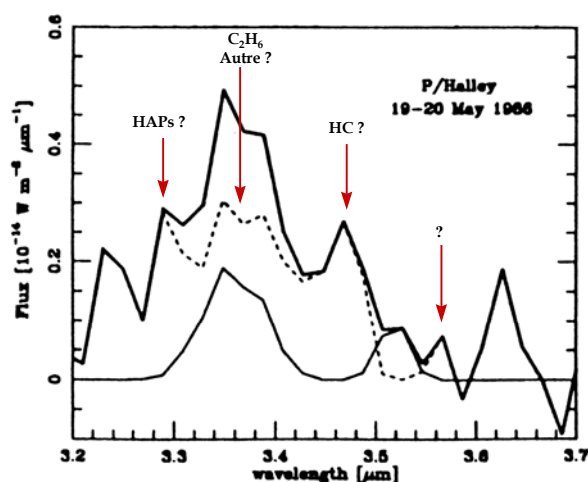


Figure I.8. : Spectre de la coma de P/Halley entre 3,2 et 3,7  $\mu\text{m}$  (ligne épaisse) et spectre résiduel (pointillés) après soustraction de la contribution du méthanol (ligne fine) (adapté de (Bockelée-Morvan et al., 1995)).

doivent probablement pas correspondre à des molécules simples, mais plutôt à des molécules complexes, des radicaux (Crovisier, 1997a) ou des ions (Crovisier, 1998 ; Wyckoff et al., 1999). C'est le cas de la bande comprise entre 3,2  $\mu\text{m}$  et 3,6  $\mu\text{m}$  qui a été découverte pour la première fois avec l'observation de la comète P/Halley et qui a été observée dans beaucoup de comètes (Bockelée-Morvan et al., 1995). Les sources de cette bande peuvent être la fluorescence de molécules en phase gazeuse ou l'émission thermique des grains organiques de la comète (Crovisier, 1997a). Bien que Bockelée-Morvan ait montré que le méthanol contribue à cette bande (Bockelée-Morvan et al., 1995 ; DiSanti et al., 1995), ce composé ne suffit pas à l'expliquer totalement et l'émission résiduelle, obtenue après soustraction de la contribution probable du méthanol, laisse apparaître des bandes résiduelles (figure I.8.) qui portent la signature du mode d'élongation de la liaison C-H dans les molécules carbonées. Le signal obtenu à 3,28  $\mu\text{m}$  pourrait être généré par la fluorescence des HAPs (Moreels et al., 1994), celle à 3,35  $\mu\text{m}$  par l'éthane, et celle à 3,43  $\mu\text{m}$  par des hydrocarbures aliphatiques. La découverte de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  dans C/Hyakutake et C/Hale-Bopp (Mumma et al., 1996) permet d'affirmer qu'ils contribuent à cette bande, et suggère fortement la présence et la contribution d'autres hydrocarbures. D'autres sources sont évoquées, notamment les kérogènes, que l'on trouve dans les météorites (Kerridge, 1999 ; Moroz et al., 1998 ; Pendleton, 1999) et le carbone amorphe hydrogéné (Colangeli et al., 1990).

#### ★ Analyses in situ de P/Halley

Les analyses in situ par spectrométrie de masse (SM) effectuées dans la coma et la queue de poussière de la comète P/Halley lors de son dernier passage en 1986, sont les seules sources d'information directes sur la composition chimique cométaire, hormis les observations spectroscopiques. Les instruments utilisés pour ces mesures et leur cible analytique sont présentés dans le tableau I.3..

Les résultats obtenus avec les expériences NMS et IMS ont permis de mettre en évidence des espèces chimiques déjà observées par spectroscopie (voir tableau I.4. et (Cottin, 1999) pour une revue) et de confirmer l'existence de sources étendues (Eberhardt, 1999). Mais l'une des principales découvertes effectuées grâce à IMS est la présence probable de polyoxyméthylène (polymère de formaldéhyde aussi appelé POM) dans les grains de P/Halley (Huebner, 1987 ; Huebner et al., 1987). Le POM pourrait expliquer l'existence de sources étendues de CO et, des polymères similaires, celle de CN (Boehnhardt et al., 1990). Korth a également découvert dans les spectres de PICCA l'espèce  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  qui pourrait provenir de la décomposition de HAPs (Korth et al., 1989). Mais ce sont les expériences PIA et PUMA qui ont

1998). Les observations permettent également de détecter des espèces radicalaires qui sont formées par photochimie d'espèces moléculaires. L'identification des molécules mères est parfois difficile même si elles ne possèdent pas de source étendue. C'est le cas pour  $\text{NH}_2$ , dont le parent principal est identifié comme étant  $\text{NH}_3$  mais pour lequel une autre source n'est pas exclue. En revanche, la source du radical  $\text{C}_3$  n'est pas identifiée même si plusieurs candidats ont été proposés (tableau I.2.). Dans la plupart des cas, il apparaît que la source se trouve dans le matériau réfractaire que porte le noyau et qui pourrait être à l'origine du faible albédo des comètes (Crovisier, 1999a).

Enfin, certaines bandes spectrales n'ont toujours pas trouvé d'attribution et ne

apporté les informations les plus intéressantes en analysant la composition des grains cométaires (Kissel et Krueger, 1987 ; Krueger et Kissel, 1987). Ces expériences ont utilisé le principe

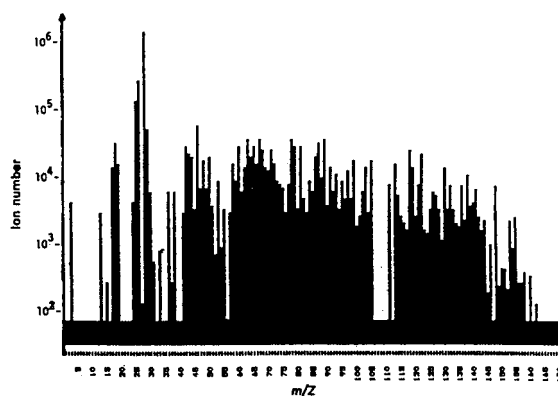
Expérience	Responsable	Analyse
<u>Sonde Giotto</u>		
Neutral Mass Spectrometer (NMS)	D. Krankowsky (All.)	Molécules de la coma
Ion Mass Spectrometer (IMS)	H. Balsiger (Sui.)	Ions de la coma
Particulate Impact Analyzer (PIA)	J. Kissel (All.)	Composition des grains cométaires de la queue de poussière et de la coma
<u>Sondes Véga 1 et 2</u>		
Dust impact mass spectrometer (PUMA)	J. Kissel (All.)	Idem PIA

**Tableau I.3. :** Expériences d'analyse in situ de la composition de la coma et des grains de la comète P/Halley.

d'ionisation des espèces présentes dans les particules cométaires lorsque celles-ci heurtent une cible métallique. Les ions ainsi générés sont ensuite analysés par le spectromètre à temps de vol qui constitue la partie analytique de l'expérience. Les spectres de masse obtenus sont très complexes (figure I.9.) ce qui rend leur interprétation difficile. Cependant, ils mettent en évidence la présence dans les grains de matériau organique (Jessberger et al., 1988 ; Kissel et al., 1986a ; Kissel et al., 1986b ; Lawler et Brownlee, 1992) appelé CHON (parce qu'il contient les éléments C, H, O et N et qu'on ne connaît pas sa structure), et ce, quelle que soit leur taille (Evlanov et al., 2000). Comme il semble ne pas y avoir de grains de particules CHON pures (Lawler et Brownlee, 1992), cette partie organique serait donc le manteau réfractaire prédit par le modèle d'évolution interstellaire et représenterait au moins un tiers de la composition des grains en masse des grains analysés (Langevin, 1987). Pour les molécules de petite taille, tel que HCN, l'identification est assurée par la présence de l'ion moléculaire. En revanche, les molécules de taille importante se fragmentent au cours de l'impact, ce qui rend leur identification très complexe et hypothétique en l'absence de l'ion moléculaire. Les espèces identifiées avec un taux de confiance important sont présentées dans le tableau I.4. Une partie d'entre elles ont été également détectées par d'autres méthodes ce qui rend leur présence dans les grains analysés quasi certaine. Enfin, des tentatives d'identification d'autres espèces chimiques ont été effectuées par une étude statistique des spectres de masse (Kissel et Krueger, 1987), permettant de mettre en évidence des espèces organiques intéressantes telles que des espèces aromatiques (benzène, toluène) ou des molécules d'intérêt pour la chimie prébiotique telle que l'adénine (Cottin et al., 1999). Toutefois, ces identifications restent hautement spéculatives. Elles ont cependant pour intérêt de prouver,

SM + autre méthode	SM uniquement
HCN	Iminoéthane
CH <sub>3</sub> CN	Aminoéthène
H <sub>2</sub> CO	Pyrroline
CH <sub>3</sub> COH	Pyrrole
HCOOH	Imidazole
CH <sub>3</sub> COOH	Pyridine
NH <sub>3</sub>	Pyrimidine
Polyoxyméthylène	Cyclopropényl

**Tableau I.4. :** Molécules détectées par SM.



**Figure I.9. :** Exemple de spectres cumulés de l'expérience PUMA.

avec la présence de fragments de haut poids moléculaire dans les spectres de masse, l'existence de molécules complexes dans les grains cométaires et d'orienter les études de la chimie cométaire vers la recherche de ces espèces dans le noyau. Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'elles ne fournissent que des informations indirectes sur la structure des grains (fragments) et que les grains analysés peuvent avoir été altérés durant le temps de transfert entre le noyau et la rencontre avec la cible (Fomenkova, 1997).

### ★ Simulations expérimentales

Les expériences d'évolution des grains interstellaires ont généré de nombreuses espèces moléculaires qui sont présentées dans la figure I.10.. On constate que de nombreuses espèces sont présentes dans les produits synthétisés et qu'elles sont représentatives de la plupart des familles de produits organiques. Ceci montre la richesse potentielle de la composition des comètes. On note également la présence d'espèces aromatiques qui n'ont pas été clairement mises en évidence par les méthodes d'étude directe du noyau. Comme nous l'avons évoqué précédemment (chapitre I.2.1.c.), la composition de la glace irradiée est déterminante dans la production des espèces par irradiation ou bombardement de particules (Hudson et Moore, 1999). Mais dans le cas de glaces polaires qui produisent le maximum de produits de réaction, des indices (même signature spectrale à 3,4  $\mu\text{m}$  par exemple) semblent montrer que les produits formés après des irradiations de longue durée de matériau réfractaire sont les mêmes, suggérant que la composition initiale de la glace n'a que peu d'influence sur sa composition. La plupart des espèces produites entrent dans des mécanismes liés à la chimie prébiotique. Parmi les espèces réfractaires, on peut noter la présence du POM dont on a vu que l'existence dans les comètes était fortement pressentie.

#### Hydrocarbures :

$\text{CH}_4$   
 $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   
 $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$   
 $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$   
 $\text{C}_7\text{H}_{16}$

#### Amides :

$\text{NH}_2\text{CHO}$   
 $\text{CH}_3\text{CONH}_2$   
 $\text{HOCH}_2\text{CONH}_2$   
 $\text{NH}_2(\text{CO})_2\text{NH}_2$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$

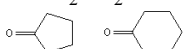
#### Amines :

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$   
 $\text{HCNH}(\text{NH}_2)$

#### Aldéhydes :

$\text{H}_2\text{CO}$   
 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHO}$  (t)

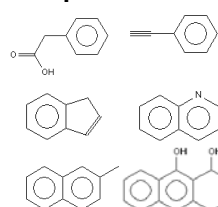
#### Cétones :

$\text{CH}_3\text{COCH}_3$   
 $\text{HOCH}_2\text{COCH}_3$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$   


#### Acides Carboxyliques :

$\text{HCOOH}$   
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  (t)  
 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$   
 $\text{NH}_2\text{COCOOH}$

#### Composés Aromatiques :



**Autres :**  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$   
 $\text{HNCO}$ ,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$   
 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  : HMT,  $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  : POM

#### Alcools :

$\text{CH}_3\text{OH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$   
 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$   
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$  (t)  
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

#### Acides Aminés :

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (Glycine)  
 $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  (Alanine)  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  ( $\alpha$  ABA)  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\beta$  ABA)  
 $(\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{CH}_3)\text{CHCOOH}$  (AIBA)

#### Esters :

$\text{HCOOCH}_3$   
 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

#### Ethers :

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  (t)  
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (Trioxane) (t)

**Figure I.10. :** Ensemble des composés détectés après des simulations expérimentales. Les molécules en italique ont été détectées dans des comae. (t) indique une détection incertaine dans les espèces synthétisées (d'après (Cottin et al., 1999)).

Elle pourrait expliquer la source étendue de CO et H<sub>2</sub>CO. Il en est de même pour le HMT qui pourrait expliquer la source étendue de NH<sub>3</sub>. Le HMT est important d'un point de vue exobiologique car il peut permettre de synthétiser des acides aminés. De plus, il est d'autant plus remarquable qu'on le retrouve à la fois dans les expériences d'irradiation UV et de bombardement de particules de glaces polaires (Cottin et al., 2001b), et ce de manière majoritaire ce qui laisse supposer qu'il peut se trouver en quantité importante dans le noyau cométaire. Sa détection montrerait entre autre que les mécanismes de production sont les mêmes par irradiation UV et par bombardement de particules.

## I.4. Conclusion

Compte tenu de la probable richesse chimique des noyaux cométaires et des informations que pourrait apporter la connaissance de leur composition sur l'histoire du système solaire et celle de la vie, les comètes sont devenues une cible privilégiée des planétologues et des astronomes. Cependant, les techniques utilisées jusqu'à présent n'ont pas réussi à fournir d'information claire et directe quant à cette composition. C'est la raison pour laquelle de nouvelles missions spatiales vont être envoyées à la rencontre de comètes afin d'en rapporter des échantillons ou d'effectuer des analyses in situ, ces méthodes apparaissant comme les seules capables d'apporter de nouvelles informations directes sur la composition des comètes et plus particulièrement de leur noyau (Huntress, 1999). Compte tenu des difficultés technologiques liées au retour d'un échantillon de glace cométaire, cette approche ne devrait pas être utilisée avant quelques années ce qui ne laisse comme alternative que l'analyse in situ, laquelle possède l'avantage d'opérer l'analyse directe de la matière cométaire, sans qu'elle ait subi d'altération. A cette fin, la sonde européenne Rosetta (lancement en 2003) emportera un module destiné à se poser à la surface de la comète P/Wirtanen, et lui même embarquera une expérience (COSAC) dédiée à la caractérisation chimique in situ du noyau.

Etant donnée l'importance des résultats que devra fournir cette expérience, j'ai donc participé à ce projet au travers de ma thèse de doctorat dont l'objectif à moyen terme est l'identification et l'estimation des abondances des espèces cométaires. Les résultats ainsi obtenus devraient fournir des informations sur l'histoire de la comète étudiée, permettant de mieux appréhender la formation et l'évolution du système solaire, ainsi que le rôle qu'ont pu jouer les comètes dans l'apparition de la vie. Les contraintes imposées à la durée d'une thèse (3 ans) m'ont amené à me limiter à la première phase du projet (dont la durée totale s'étend sur une trentaine d'année) qui n'en reste pas moins importante, à savoir, de définir un système analytique capable d'analyser et d'identifier les espèces chimiques du noyau cométaires.



## Références relatives au chapitre I

- A'Hearn, M. F., Hoban, S., Birch, P. V., Bowers, C., Martin, R. et Klinglesmith, D. A. (1986), Cyanogen jets in comet Halley, *Nature* **324**, 649-651.
- A'Hearn, M. F., Millis, R. L., Schleicher, D. G., Osip, D. J. et Birch, P. V. (1995), The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992., *Icarus* **118**, 223-270.
- Aikawa, Y., Umebayashi, T., Nakano, T. et Miyama, S. M. (1999), Evolution of Molecular Abundances in Protoplanetary Disks with Accretion Flow, *The Astrophysical Journal* **519**, 705-725.
- Allamandola, L. J., Bernstein, M. P. et Sandford, S. A. *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe*; Cosmovici, C. B., Bowyer, S., Werthimer, D., Eds., 1997, pp 23-47.
- Allamandola, L. J., Bernstein, M. P., Sandford, S. A. et Walker, R. L. (1999), Evolution of interstellar ices, *Space Science Reviews* **90**, 219-232.
- Allamandola, L. J., Sandford, S. A. et Valero, G. J. (1988), Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs, *Icarus* **76**, 225-252.
- Anders, E. (1989), Pre-biotic organic matter from comets and asteroids, *Nature* **342**, 255-257.
- Arpigny, C. (1994), Physical chemistry of comets : models, uncertainties, data needs, *AIP conference proceedings* **312**, 205-238.
- Balsiger, H., Altwegg, K. et Geiss, J. (1995), D/H and (18)O/(16)O ratio in the hydronium ion and in neutral water from in situ ion measurements in comet Halley, *Geophysical Research Letters* **100**, 5827-5834.
- Bar-Nun, A. et Kleinfeld, I. (1989), On the temperature and gas composition in the region of comet formation, *Icarus* **80**, 243-253.
- Beech, M. et Nikolova, S. (2001), The endurance lifetime of ice fragments in cometary streams, *Planetary and Space Science* **49**, 23-29.
- Bernstein, M. P., Allamandola, L. J. et Sandford, S. A. (1997), Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices, *Advances in Space Research* **19**, 991-998.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S. et Scharberg, M. A. (1995), Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol, *The Astrophysical Journal* **454**, 327-344.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Despois, D., Gérard, E., Lellouch, E., Rauer, H., Moreno, R. et Paubert, G. (1997), Evolution of the Outgassing of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) from Radio Observations, *Science* **275**, 1915-1918.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Davies, J. K., Matthews, H. E., Wink, J. E., Rauer, H., Colom, P., Dent, W. R. F., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Jewitt, D. et Senay, M. (1999), Spectroscopic monitoring of comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM radio telescopes, *The Astronomical Journal* **118**, 1850-1872.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Henry, F., Davies, J. K., Matthews, H. E., Colom, P., Gérard, E., Lis, D. C., Phillips, T. G., Rantakyro, F., Haikala, L. et Weaver, H. A. (2000), Spectroscopic Observations of Comet C/1999 H1 (Lee) with the SEST, JCMT, CSO, IRAM, and Nançay Radio Telescopes, *The Astronomical Journal* **120**, 1554-1570.
- Biver, N., Rauer, H., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Gérard, E. et Jorda, L. (1996), Substantial outgassing of CO from comet Hale-Bopp at large heliocentric distance, *Nature* **380**, 137-139.
- Blake, G. A., Qi, C., Hogerheijde, M. R., Gurwell, M. A. et Muhleman, D. O. (1999), Sublimation from icy jets as a probe of the interstellar volatile content of comets, *Nature* **398**, 213-216.
- Bockelée-Morvan, D., Brooke, T. Y. et Crovisier, J. (1995), On the origin of the 3.2-3.6  $\mu\text{m}$  emission features in comets., *Icarus* **116**, 18-39.
- Bockelee-Morvan, D. et Crovisier, J. (1985), Possible parents for the cometary CN radical - Photochemistry and excitation conditions, *Astronomy and Astrophysics* **151**, 90-100.
- Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Baudry, A., Despois, D., Perault, M., Irvine, W. M., Schloerb, F. P. et Swade, D. (1984), Hydrogen cyanide in comets - Excitation conditions and radio observations of comet IRAS-Araki-Alcock 1983d, *Astronomy and Astrophysics* **141**, 411-418.

- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D. C., Young, K., Keene, J., Phillips, T. G., Owen, T., Crovisier, J., Goldsmith, P. F., Bergin, E. A., Despois, D. et Wootten, A. (1998), Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its Implications for the Origin of Comets, *Icarus* **133**, 147-162.
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D. J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Gerard, E., Germain, B., Houde, M., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T. G. et Rauer, H. (2000), New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material, *Astronomy and Astrophysics* **353**, 1101-1114.
- Boehnhardt, H., Fechtig, H. et Vanysek, V. (1990), The possible role of organic polymers in the structure and fragmentation of dust in the coma of Comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **231**, 543-547.
- Boehnhardt, H., Rainer, N., Birkle, K. et Schwehm, G. (1999), The nuclei of comets 26P/Grigg-Skjellerup and 73P/Schwassmann-Wachmann 3, *Astronomy and Astrophysics* **341**, 912-917.
- Boice, D. C., Huebner, W. F., Sablik, M. J. et Konno, I. (1990), Distributed Coma Sources and the CH<sub>4</sub>/CO Ratio in Comet Halley, *Geophysical Research Letters* **17**, 1813-1816.
- Bonner, W. A. (1995), Chirality and life, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **25**, 175-190.
- Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J. P., Greenberg, J. M., McCain, P. J., Mendoza-Gomez, C. X. et Schutte, W. (1992), Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 287-307.
- Brooke, T. Y., Tokunaga, A. T., Weaver, H. A., Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D. et Crisp, D. (1996), Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake, *Nature* **383**, 606-608.
- Brownlee, D. E., Tsou, P., Clark, B., Hanner, M. S., Hörz, F., Kissel, J., McDonnell, J. A. M., Newburn, R. L., Sandford, S., Sekanina, Z., Tuzzolino, A. J. et Zolensky, M. (2000), Stardust: A Comet Sample Return Mission, *Meteoritics and Planetary Science* **35**, A35.
- Brucato, J. R., Castorina, A. C., Palumbo, M. E., Satorre, M. A. et Strazzulla, G. (1997), Ion irradiation and extended CO emission in cometary comae, *Planetary and Space Science* **45**, 835-840.
- Campins, H. et Swindle, T. D. (1998), Expected characteristics of cometary meteorites, *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 1201-1211.
- Chamberlin, T. C. et Chamberlin, R. T. (1908), *Science* **28**, 897.
- Chick, K. M. et Cassen, P. (1997), Thermal Processing of Interstellar Dust Grains in the Primitive Solar Environment, *The Astrophysical Journal* **477**, 398-409.
- Chyba, C. (1990a), Seeding earth - Comets, oceans and life, *Planetary Report (ISSN 0736-3680)* **10**, 20-23.
- Chyba, C. et Sagan, C. (1992), Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life, *Nature* **355**, 125-131.
- Chyba, C. F. (1987), The cometary contribution to the oceans of primitive Earth, *Nature* **330**, 632-635.
- Chyba, C. F. (1990b), Impact delivery and erosion of planetary oceans in their early inner solar system, *Nature* **343**, 129-133.
- Chyba, C. F. (1997), A left-handed solar system ?, *Nature* **389**, 234-235.
- Chyba, C. F., Thomas, P. J., Brookshaw, L. et Sagan, C. (1990), Cometary delivery of organic molecules to the early earth, *Science* **249**, 366-373.
- Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D. et Walker, R. M. (1993), Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles, *Science* **262**, 721-725.
- Colangeli, L., Schwehm, G., Bussoletti, E., Fonti, S., Blanco, A. et Orofino, V. (1990), Hydrogenated amorphous carbon grains in Comet Halley?, *The Astrophysical Journal* **348**, 718-724.
- Colom, P., Crovisier, J. et Bockelée-Morvan, D. (1992), Formaldehyde in comets. I: Microwave observations of P/Brorsen-Metcalf (1989 X), Austin (1990 V) and Levy (1990 XX), *Astronomy and Astrophysics* **264**, 270-281.
- Combes, M., Moroz, V. I., Crovisier, J., Encrenaz, T., Bibring, J. P., Grigoriev, A. V., Sanko, N. F., Coron, N., Crifo, J. F., Gispert, R., Bockelée-Morvan, D., Nikolsky, Y. V., Krasnopolsky, V. A., Owen, T., Emerich, C., Lamarre, J. M. et Rocard, F. (1988), The 2.5-12  $\mu$ m spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA experiment, *Icarus* **76**, 404-436.
- Combi, M. R. et Fink, U. (1997), A Critical Study of Molecular Photodissociation and CHON Grain Sources for Cometary C2, *The Astrophysical Journal* **484**, 879.

- Cottin, H. (1999), Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse., Thèse de doctorat, Université Paris XII, Créteil.
- Cottin, H., Gazeau, M. C., Benilan, Y. et Raulin, F. (2001a), Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley, *The Astrophysical Journal* **556**, 417-420.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C. et Raulin, F. (1999), Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations., *Planetary and Space Science* **47**, 1141-1162.
- Cottin, H., Szopa, C. et Moore, M. H. (2001b), Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs, *The Astrophysical Journal* **561**.
- Cremonese, G., Boehnhardt, H., Crovisier, J., Rauer, H., Fitzsimmons, A., Fulle, M., Licandro, J., Pollacco, D., Tozzi, G. P. et West, R. M. (1997), Neutral Sodium from Comet Hale-Bopp: A Third Type of Tail, *Astrophysical Journal Letters* **490**, L199.
- Crifo, J. F. (1994), Elements of cometary aeronomy, *Current Science* **66**, 583-602.
- Crovisier, J., Asteroids, Comets, Meteors 1993; . A. Milani, M. Di Martino, A. Celino, Eds., 1994; pp 1-13.
- Crovisier, J. (1997a), Infrared observations of volatile molecules in comet Hale-Bopp, *Earth Moon and Planets* **79**, 125-143.
- Crovisier, J. (1997b), Formation and evolution of solids in space conference, Erice, 10-20 Mars 1997.
- Crovisier, J. (1998), Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp, *Faraday Discussion* **109**, 437-457.
- Crovisier, J. (1999a), Dark matter in the solar system workshop, Meudon (Fr).
- Crovisier, J. (1999b), Putting the CO in the coma, *Nature* **399**, 640-641.
- Crovisier, J., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Jorda, L., Lellouch, E., Paubert, G. et Despois, D. (1995), Carbon Monoxide Outgassing from Comet P/Schwassmann-Wachman 1, *Icarus* **115**, 213-216.
- Crovisier, J. et Bockelée-Morvan, D. (1999), Remote observations of the composition of cometary volatiles, *Space Science Reviews* **90**, 19-32.
- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Gerard, E., Rauer, H., Biver, N., Colom, P. et Jorda, L. (1996), What happened to comet 73P/Schwassman-Wachmann 3 ?, *Astronomy and Astrophysics* **310**, L17-L20.
- Crovisier, J. et Schloerb, F. P. *Comets in the Post-Halley Era*; R. L. Newburn et al., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1991, pp 149-173.
- Dauphas, N., Robert, F. et Marty, B. (2000), The late asteroidal and cometary bombardment of Earth as recorded in water deuterium to protium ratio, *Icarus* **148**, 508-512.
- Davies, J. K., Roush, T. L., Cruikshank, D. P., Bartholomew, M. J., Geballe, T. R., Owen, T. et Bergh, C. d. (1997), The Detection of Water Ice in Comet Hale-Bopp, *Icarus* **127**, 238-245.
- DelloRusso, N., DiSanti, M. A., Mumma, M. J., Magee-Sauer, K. et Rettig, T. W. (1998), Carbonyl Sulfide in Comets C/1996 B2 (Hyakutake) and C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Evidence for an Extended Source in Hale-Bopp, *Icarus* **135**, 377-388.
- Delsemme, A. H. (1999), The deuterium enrichment observed in recent comets is consistent with the cometary origin of seawater, *Planetary and Space Science* **47**, 125-131.
- Delsemme, A. H. (2000), Cometary origin of the biosphere, *Icarus* **146**, 125-131.
- Desvoires, E., Klinger, J., Levasseur-Regourd, A. C. et Jones, G. H. (2000), Modeling the dynamics of cometary fragments : application to comet C/1996 B2 Hyakutake, *Icarus* **144**, 172-181.
- DiSanti, M. A. et Fink, U. (1991), Composition comparison between comets P/Halley and P/Brorsen-Metcalf, *Icarus* **91**, 105-111.
- DiSanti, M. A., Mumma, M. J., DelloRusso, N., Magee-Sauer, K., Novak, R. et Rettig, T. W. (1999), Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp, *Nature* **399**, 662-665.
- DiSanti, M. A., Mumma, M. J., Geballe, T. R. et Davies, J. K. (1995), Systematic observations of methanol and other organics in comet P/Swift-Tuttle: discovery of new spectral structure at 3.42  $\mu\text{m}$ , *Icarus* **116**, 1-17.
- Duncan, M., Quinn, T. et Tremaine, S. (1988), The origin of short period comets, *The Astrophysical Journal* **328**, L69-L73.
- Duncan, M. J. et Levison, H. F. (1997), A Disk of Scattered Icy Objects and the Origin of Jupiter-Family Comets, *Science* **276**, 1670-1672.

- Eberhardt, P. (1999), Comet Halley's gas composition and extended sources: results from the neutral mass spectrometer on Giotto, *Space Science Review* **90**, 45-52.
- Eberhardt, P., Krankowsky, D., Schulte, W., Dolder, U., Lammerzahl, P., Berthelier, J. J., Woweries, J., Stubbeman, U., Hodges, R. R., Hoffman, J. H. et Illiano, J. M. (1987), The CO and N<sub>2</sub> abundance in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **187**, 481-484.
- Eberhardt, P., Reber, M., Krankowsky, D. et Hodges, R. R. (1995), The D/H and 18O/16O ratios in the water from comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **302**, 301-318.
- Ehrenfreund, P., Boogert, A. C. A., Gerakines, P. A., Tielens, A. G. G. M. et Dishoeck, E. F. V. (1997), Infrared spectroscopy of interstellar apolar ice analogs, *Astronomy and Astrophysics* **328**, 649-669.
- Ehrenfreund, P. et Schutte, W. A. (2000), ISO observations of interstellar ices: implications for the pristinity of comets, *Advances in Space Research* **25**, 2177-2188.
- Engel, S., Lunine, J. I. et Lewis, J. S. (1990), Solar nebula origin of volatiles gases in Halley's comet, *Icarus* **85**, 380-393.
- Enzian, A., Klinger, J., Schwehm, G. et Weissman, P. R. (1999), Temperature and Gas Production Distributions on the Surface of a Spherical Model Comet Nucleus in the Orbit of 46P/Wirtanen, *Icarus* **138**, 74-84.
- Evlanov, E. N., Prilutskii, O. F., Zubkov, B. V. et Voiskovskii, M. I. (2000), The Composition of Very Fine Dust in the Dust Shell of Comet Halley, *Astronomy Letters - A journal of Astronomy and Space Astrophysics* **26**, 473-483.
- Fegley, B. (1999), Chemical and physical processing of presolar materials in the solar nebula and the implications for preservation of presolar materials in comets, *Space Science Review* **90**, 239-252.
- Festou, M. *UV-Optical Space Astronomy beyond HST*; Shull, M., Kinney, A., Morse, J., Eds., 1999a, pp 149-158.
- Festou, M. C. (1999b), On the existence of distributed sources in comet comae, *Space Science Review* **90**, 53-67.
- Festou, M. C., Encrenaz, T., Boisson, C., Pedersen, H. et Tarenghi, M. (1987), Comet IRAS-Araki-Alcock (1983 III) : distribution of the dust and of gaseous species in the vicinity of the nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **174**, 299-305.
- Fink, U. et Hicks, M. D. (1996), A survey of 39 comets using CCD spectroscopy, *The Astrophysical Journal* **459**, 729-743.
- Fomenkova, M. N. (1997), ASP Conference Series; Santa Clara, California, pp 415-421.
- Gombosi, T. I. et Houppis, H. L. F. (1986), An icy-glue model of cometary nuclei, *Nature* **324**, 43-44.
- Greenberg, J. M. *Comets*; Wilkening, L. L., Ed.; University of Arizona Press: Tucson, 1982, pp 131-163.
- Greenberg, J. M. (1998), Making a Comet Nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **330**, 375-380.
- Greenberg, J. M. et Li, A. (1996), What are the true astronomical silicates ?, *Astronomy and Astrophysics* **309**, 258-266.
- Greenberg, J. M. et Li, A. (1997), Silicate core-organic refractory mantle particles as interstellar dust and as aggregated in comets and stellar disks, *Advances in Space Research* **19**, 981-990.
- Greenberg, J. M. et Li, A. (1998), From interstellar dust to comets : the extended CO source in comet Halley, *Astronomy and Astrophysics* **332**, 374-384.
- Greenberg, J. M., Li, A., C. X. Mendoza-Gómez, Schutte, W. A., Gerakines, P. A. et Groot, M. d. (1995), Approaching the Interstellar Grain Organic Refractory Component, *The Astrophysical Journal* **455**, L177-L180.
- Greenberg, J. M. et Mendoza-Gomez, C. X. *The chemistry of life's origins*; Greenberg, J.M., Ed.; Kluwer Academic: Netherland, 1993, pp 1-32.
- Hanner, M. S. (1999), The Silicate Material in Comets, *Space Science Review* **90**, 99-108.
- Hanner, M. S., Lynch, D. K. et Russel, R. W. (1994), The 8-13 micron spectra of comets and the composition of silicate grains, *Astrophysical Journal* **425**, 274-285.
- Hanner, M. S., Lynch, D. K., Russel, R. W., Hackwell, J. A., Kellogg, R. et Blaney, D. (1996), Mid-infrared spectra of comets P/Borrelly, P/Faye and P.Schaumasse, *Icarus* **124**, 344-351.
- Harker, D. E., Woodward, C. E., Wooden, D. H., Witteborn, F. C. et Meyer, A. W. (1999), The 10 Micron Silicate Feature of Comet C/1996 Q1 (Tabur), *The Astronomical Journal* **118**, 1423-1429.
- Harris, W. M., Combi, M. R., Honeycutt, R. K., Mueller, B. E. A. et Scherb, F. (1997), Evidence for Interacting Gas Flows and an Extended Volatile Source Distribution in the Coma of Comet C/1996 B2 (Hyakutake), *Science* **277**, 676-681.

- Hayward, T. L., Hanner, M. S. et Sekanina, Z. (2000), Thermal Infrared Imaging and Spectroscopy of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *The Astrophysical Journal* **538**, 428-455.
- Henning, T. et Salama, F. (1998), Carbon in the universe, *Science* **282**, 2204-2210.
- Hicks, M. D. et Fink, U. (1997), Spectrophotometry and the Development of Emissions for C/1996 B2 (Comet Hyakutake), *Icarus* **127**, 307-318.
- Hudson, R. L. et Moore, M. H. (1999), Laboratory Studies of the Formation of Methanol and Other Organic Molecules by Water+Carbon Monoxide Radiolysis: Relevance to Comets, Icy Satellites, and Interstellar Ices, *Icarus* **140**, 451-461.
- Huebner, W. F. (1987), First polymer in space identified in comet Halley, *Science* **237**, 628-630.
- Huebner, W. F., Boice, D. C., Schmidt, H. U. et Wegmann, R. *Comets in the post-Halley era*; al, R. L. Newburn, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherland, 1991; Vol. 2, pp 907-936.
- Huebner, W. F., Boice, D. C. et Sharp, C. M. (1987), Polyoxymethylene in Comet Halley, *Astrophysical Journal - Letters to the Editor* **320**, 149-152.
- Hughes, D. W. (1987), Cometary magnitude distribution and the fading of comets, *Nature* **325**, 231-232.
- Huntress, W. T. (1999), Missions to comets and asteroids, *Space Science Review* **90**, 329-340.
- Huntress, W. T. J., Allen, M. et Delitsky, M. (1991), Carbon suboxide in Comet Halley?, *Nature* **352**, 316-318.
- Ida, S., Canup, R. M. et Stewart, G. R. (1997), Lunar accretion from an impact-generated disk, *Nature* **389**, 353.
- Irvine, W. M. (1998), Extraterrestrial organic matter: a review, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**, 365-381.
- Irvine, W. M. (1999), The composition of interstellar molecular clouds, *Space Science Review* **90**, 203-218.
- Irvine, W. M., Bergin, E. A., Dickens, J. E., Jewitt, D., Lovell, A. J., Matthews, H. E., Schloerb, F. P. et Senay, M. (1998a), Chemical processing in the coma as the source of cometary HNC, *Nature* **393**, 547-550.
- Irvine, W. M., Bockelée-Morvan, D., Matthews, H. E., Biver, N., Crovisier, J., Davies, J. K., Dent, W. R. F., Gautier, D., Godfrey, P. D., Keene, J., Lovell, A. J., Owen, T. C., Phillips, T. G., Rauer, H., Schloerb, F. P., Senay, M. et Young, K. (1996), Spectroscopic evidence for interstellar ices in comet Hyakutake, *Nature* **383**, 418-420.
- Irvine, W. M., Dickens, J. E., Lovell, A. J., Schloerb, F. P., Senay, M., Bergin, E. A., Jewitt, D. et Matthews, H. E. (1998b), Chemistry in cometary comae, *Faraday Discussion* **109**, 475-492.
- Irvine, W. M., Senay, M., Lovell, A. J., Matthews, H. E., McGonagle, D. et Meier, R. (2000), Detection of Nitrogen Sulfide in Comet Hale-Bopp, *Icarus* **143**, 412-414.
- Jackson, W. M. *Comets in the Post-Halley Era*; al., R. L. Newburn, Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1991, pp 313-332.
- Jessberger, E. K. (1999), Rocky cometary particulates: their elemental, isotopic and mineralogical ingredients, *Space Science Review* **90**, 91-97.
- Jessberger, E. K., Christoforidis, A. et Kissel, J. (1988), Aspects of the major element composition of Halley's dust, *Nature* **332**, 691-695.
- Jewitt, D. (1999), Kuiper Belt Objects, *Annual Reviews of Earth and Planetary Science* **27**, 287-312.
- Jewitt, D. et Luu, J. (1993), Discovery of the candidate Kuiper belt object 1992 QB1, *Nature* **362**, 730-732.
- Jewitt, D. et Matthews, H. E. (1997), Submillimeter Continuum Observations of Comet Hyakutake (1996 B2), *The Astronomical Journal* **113**, 1145-1151.
- Jewitt, D., Senay, M. et Matthews, H. (1996), Observations of carbon monoxide in comet Hale-Bopp, *Science* **271**, 1110-1113.
- Jewitt, D. C. et Luu, J. X. (1995), The solar system beyond Neptune, *The Astronomical Journal* **109**, 1867-1876.
- Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Owen, T. et Meier, R. (1997), Measurements of  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ , and  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  Ratios in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *Science* **278**, 90-93.
- Kasamatsu, T., Kaneko, T., Saito, T. et Kobayashi, K. (1997), Formation of organic compounds in simulated interstellar media with high energy particles, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **70**, 1021-1026.
- Kasting, J. F. (1993), Earth's early atmosphere, *Science* **259**, 920-926.

- Kawakita, H. et Watanabe, J. (1998), NH<sub>2</sub> and Its Parent Molecule in the Inner Coma of Comet Hyakutake (C/1996 B2), *The Astrophysical Journal* **495**, 946-950.
- Keller, H. U., Arpigny, C., Barbieri, C., Bonnet, R. M., Cazes, S., Coradini, M., Cosmovici, C. B., Delamere, W. A., Huebner, W. F., Hughes, D. W., Jamar, C., Malaise, D., Reitsema, H. J., Schmidt, H. U., Schmidt, W. K. H., Seige, P., Whipple, F. L. et Wilhelm, K. (1986), First Halley multicolour camera imaging results from Giotto, *Nature* **321**, 320-326.
- Kerridge, J. F. (1999), Formation and processing of organics in the early solar system, *Space Science Review* **90**, 275-288.
- Kissel, J., Brownlee, D. E., Buchler, K., Clark, B. C., Fechtig, H., Grün, E., Hornung, K., Igenbergs, E. B., Jessberger, E. K., Krueger, F. R., Kucsera, H., McDonnell, J. A. M., Morfill, G. M., Rahe, J., Schwem, G. H., Sekanina, Z., Utterback, N. G., Volk, H. J. et Zook, H. A. (1986a), Composition of comet Halley dust particles from Giotto observation, *Nature* **321**, 336-337.
- Kissel, J. et Krueger, F. R. (1987), The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1, *Nature* **326**, 755-760.
- Kissel, J., Sagdeev, R. Z., Bertaux, J. L., Angarov, V. N., Audouze, J., Blamont, J. E., Buchler, K., Evlanov, E. N., Fechtig, H., Fomenkova, M. N., VonHoerner, H., Inogamov, N. A., Khromov, V. N., Knabe, W., Krueger, F. R., Langevin, Y., Leonas, V. B., Levasseur-Regourd, A. C., Managadze, G. G., Podkolzin, S. N., Shapiro, V. D., Tabaldyev, S. R. et Zubkov, B. V. (1986b), Composition of comet Halley dust particles from Vega observations, *Nature* **321**, 280-282.
- Klavetter, J. J. et A'Hearn, M. F. (1994), An extended source for CN jets in comet P/Halley, *Icarus* **107**, 322-334.
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Tsuchiya, M., Saito, T., Yamamoto, T., Koike, J. et Oshima, T. (1995a), Formation of bioorganic compounds in planetary atmospheres by cosmic radiation, *Advances in Space Research* **15**, 127-130.
- Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Kaneko, T., Koike, J., Oshima, T., Saito, T., Yamamoto, T. et Yanagawa, H. (1995b), Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation, *Advances in Space Research* **16**, (2)21-(2)26.
- Komle, N. I., Steiner, G., Dankert, C., Dettleff, G., Hellmann, H., Kochan, H., Baguhl, M., Kohl, H., Kolzer, G. et Thiel, K. (1991), Ice sublimation below artificial crusts: results from comet simulation experiments, *Planetary and Space Science* **39**, 515-524.
- Korth, A., Marconi, M. L., Mendis, D. A., Krueger, F. R., Richter, A. K., Lin, R. P., Mitchell, D. L., Andersen, K. A., Carlson, C. W., Rème, H., Sauvaud, J. A. et D'Uston, C. (1989), Probable detection of organic-dust-borne aromatic C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions in the coma of Comet Halley, *Nature* **337**, 53-55.
- Kouchi, A., Yamamoto, T., Kozasa, T., Kuroda, T. et Greenberg, J. M. (1994), Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices, *Astronomy and Astrophysics* **290**, 1009-1018.
- Krankowsky, D., Lammerzahl, P. et Herrwerth, I. (1986), In situ gas and ion measurements at comet Halley, *Nature* **321**, 326-329.
- Krueger, F. R. et Kissel, J. (1987), The chemical composition of the dust of comet P/Halley as measured by "Puma" on board Vega-1, *Naturwissenschaften* **74**, 312-316.
- Lammerzahl, P., Gebhard, J., Grün, E. et Klees, G. (1995), Gas release from ice-dust mixtures : results from eleven KOSI experiments, *Planetary and Space Science* **43**, 363-373.
- Langevin, Y. K., J.; Bertaux, J.-L.; Chassefiere, E. (1987), First statistical analysis of 5000 mass spectra of cometary grains obtained by PUMA 1 (Vega 1) and PIA (Giotto) impact ionization mass spectrometers in the compressed modes, *Astronomy and Astrophysics* **187**, 779-784.
- Lawler, M. E. et Brownlee, D. E. (1992), CHON as a component of dust from comet Halley, *Nature* **359**, 810-812.
- Lecluse, C., Robert, F., Gautier, D. et Guiraud, M. (1996), Deuterium enrichment in giant planets, *Planetary and Space Science* **44**, 1579-1592.
- Lecuyer, C., Gillet, P. et Robert, F. (1998), The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle, *Chemical Geology* **145**, 249-261.
- Lellouch, E., Crovisier, J., Lim, T., Bockelée-Morvan, D., Leech, K., Hanner, M. S., Altieri, B., Schmitt, B., Trotta, F. et Keller, H. U. (1998), Evidence for water ice and estimate of dust production rate in comet Hale-Bopp at 2.9 AU from the Sun, *Astronomy and Astrophysics* **339**, L9-L12.

- Levison, H. F., Dones, L. et Duncan, M. J. (2001), The Origin of Halley-Type Comets: Probing the Inner Oort Cloud, *The Astronomical Journal* **121**, 2253-2267.
- Li, A. et Greenberg, J. M. (1997), A unified model of interstellar dust, *Astronomy and Astrophysics* **323**, 566-584.
- Lis, D. C., Mehringer, D. M., Benford, D., Gardner, M., Phillips, T. G., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Colom, P., Crovisier, J., Despois, D. et Rauer, H. (1998), New Molecular Species in Comet C/1995 (Hale-Bopp) Observed with the Caltech Submillimeter Observatory, *Earth Moon and Planets* **82/83**, 129-140.
- Lisse, C. M., A'Hearn, M. F., Hauser, M. G., Kelsall, T., Lien, D. J., Moseley, S. H., Reach, W. T. et Silverberg, R. F. (1998), Infrared Observations of Comets by COBE, *The Astrophysical Journal* **496**, 971.
- Lodders, K. et Osborne, R. (1999), Perspectives on the comet-asteroid-meteorite link, *Space Science Review* **90**, 289-297.
- Lunine, J. I. (1997), Physics and Chemistry of the Solar Nebula, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **27**, 205-224.
- Lunine, J. I., Engel, S., Bashar, R. et Horanyi, M. (1991), Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula, *Icarus* **94**, 333-344.
- Lutz, B. L., Womack, M. et Wagner, R. M. (1993), Ion abundances and implications for photochemistry in comets Halley (1986 III) and Bradfield (1987 XXIX), *The Astrophysical Journal* **338**, 1106-1114.
- Matthews, C. N. et Ludicky, R. (1992), Hydrogen cyanide polymers on comets, *Advances in Space Research* **12**, 21-32.
- McDonald, G. D., Whited, L. J., DeRuiter, C., Khare, B. N., Patnaik, A. et Sagan, C. (1996), Production and chemical analysis of cometary ice tholins, *Icarus* **122**, 107-117.
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D. et Hodges, R. R. (1993), The extended formaldehyde source in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **277**, 677-691.
- Meier, R., Owen, T. C., Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Senay, M., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J. et Gautier, D. (1998a), Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Detection of DCN, *Science* **279**, 1707-1710.
- Meier, R., Owen, T. C., Matthews, H. E., D.C. Jewitt, Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J. et Gautier, D. (1998b), A Determination of the HDO/H<sub>2</sub>O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *Science* **279**, 842-844.
- Meier, R., P., E., Krankowsky, D. et Hodges, R. R. (1994), Ammonia in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **287**, 268-278.
- Mekler, Y., Prialnik, D. et Podolak, M. (1990), Evaporation from a porous cometary nucleus, *The Astrophysical Journal* **356**, 682-686.
- Moore, M. H., Ferrante, R. F. et Nuth, J. A. I. (1996), Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol, *Planetary and Space Science* **44**, 927-935.
- Moore, M. H., Khanna, R. et Donn, B. (1991), Studies of Proton Irradiated H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O+CO Ices and Analysis of Synthesized Molecules, *Journal of Geophysical Research* **96**, 17541-17545.
- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B. et Cyr, K. E. (2000), Source regions and time scales for the delivery of water to Earth, *Meteoritics & Planetary Science* **35**, 1309-1320.
- Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Brechignac, P. et Rousselot, P. (1994), Detection of a polycyclic aromatic molecule in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* **282**, 643-656.
- Moroz, L. V., Arnold, G., Korochantsev, A. V. et Wäsch, R. (1998), Natural Solid Bitumens as Possible Analogs for Cometary and Asteroid Organics: 1. Reflectance Spectroscopy of Pure Bitumens, *Icarus* **134**, 253-268.
- Mousis, O., Gautier, D., Bockelée-Morvan, D., Robert, F., Dubrulle, B. et Drouart, A. (2000), Constraints on the formation of comets from D/H ratios measured in H<sub>2</sub>O and HCN, *Icarus* **148**, 513-525.
- Mumma, M. J. (1996), Hyakutake's interstellar ices, *Nature* **383**, 581-582.
- Mumma, M. J., DiSanti, M. A., Russo, N. D., Fomenkova, M., Magee-Sauer, K., Kaminski, C. D. et Xie, D. X. (1996), Detection of abundant Ethane and Methane, along with Carbon Monoxide and Water, in comet C/1996 B2 Hyakutake : Evidence for interstellar origin, *Science* **272**, 1310-1314.
- Mumma, M. J., McLean, I. S., DiSanti, M. A., Larkin, J. E., Dello-Russo, N., Magee-Sauer, K., Becklin, E. E., Bida, T., Chaffee, F., Conrad, A. R., Figer, D. F., Gilbert, A. M., Graham, J. R., Levenson, N.

- A., Novak, R. E., Reuter, D. C., Teplitz, H. I., Wilcox, M. K. et Xu, L.-H. (2001), A Survey of Organic Volatile Species in Comet C/1999 H1 (Lee) Using NIRSPEC at the Keck Observatory, *The Astrophysical Journal* **546**, 1183-1193.
- Mumma, M. J., Weaver, H. A. et Larson, H. P. (1987), The Ortho-Para Ratio of Water Vapor in Comet P/ Halley, *Astronomy and Astrophysics* **187**, 419-424.
- Navarro-Gonzalez, R., Ponnampertuma, C. et Khanna, R. K. (1992), Computational study of radiation chemical processing in comet nuclei, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **21**, 359-374.
- Navarro-Gonzalez, R. et Romero, A. (1996), On the Survivability of an Enantiomeric Excess of Amino Acids in Comet Nuclei During the Decay of 26 A1 and Other radionuclides, *Astrophysics and Space Science* **236**, 49-60.
- Notesco, G. et Bar-Nun, A. (1996), Enrichment of CO over N<sub>2</sub> by their Trapping in Amorphous Ice and Implications to Comet P/Halley, *Icarus* **122**, 118-121.
- Notesco, G., Laufer, D. et Bar-Nun, A. (1997), The Source of the High C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> Ratio in Comet Hyakutake, *Icarus* **125**, 471-473.
- Notesco, G., Laufer, D. et Bar-Nun, A. (1999a), The formation temperature of comets Halley, Hyakutake and Hale-Bopp, *Earth Moon and Planets* **77**, 1997-1999.
- Notesco, G., Laufer, D., Bar-Nun, A. et Owen, T. (1999b), An Experimental Study of the Isotopic Enrichment in Ar, Kr, and Xe When Trapped in Water Ice, *Icarus* **142**, 298-300.
- Nuth, J. A., Hill, H. G. M. et Kletetschka, G. (2000), Determining the ages of comets from the fraction of crystalline dust, *Nature* **406**, 275-276.
- Oro, J. (1961), Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth, *Nature* **190**, 389-390.
- Oro, J. et Cosmovici, C. B. *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe*; Cosmovici, C. B., Bowyer, S., Werthimer, D., Eds., 1997, pp 97-120.
- Owen, T. et Bar-Nun, A. (1995), Comets, impacts, and atmospheres, *Icarus* **116**, 215-226.
- Owen, T. et Bar-Nun, A. (1996), Comets, meteorites and atmospheres, *Earth Moon and Planets* **72**, 425-432.
- Owen, T. et Bar-Nun, A. *Exobiology : matter, energy and information in the origin and evolution of life in the universe*; Chela-Flores, J., Raulin, F., Eds.; Kluwer Academic Publishers, 1998, pp 269-273.
- Owen, T., Bar-Nun, A. et Kleinfeld, I. (1992), Possible cometary origin of heavy noble gases in the atmosphere of Venus, Earth and Mars, *Nature* **358**, 43-45.
- Owen, T., Mahaffy, P., Niemann, H. B., Atreya, S., Donahue, T., Bar-Nun, A. et DePater, I. (1999), A low temperature origin for the planetesimals that formed Jupiter, *Science* **402**, 269-270.
- Owen, T. et Nun, A. B. (1993), Noble gases in atmospheres,
- Owen, T. C. *From Stardust to Planetesimals*; Pendleton, Y. J., Tielens, A. G. G. M., Eds.; ASP Conference Series, 1997; Vol. 122, pp 435-450.
- Palumbo, M. E., Pendleton, Y. J. et Strazzulla, G. (2000), Hydrogen isotopic substitution studies of the 2165 wavenumber (4.62 micron) "XCN" feature produced by ion bombardment, *The Astrophysical Journal* **542**, 890-893.
- Pavlov, A. A., Pavlov, A. K. et Kasting, J. F. (1999), Irradiated interplanetary dust particles as a possible solution for the deuterium/hydrogen paradox of Earth's oceans, *Journal of Geophysical Research* **104**, 30725-30728.
- Pendleton, Y. J. *Solid Interstellar Matter : The ISO Revolution*; D'Hendecourt, L., Joblin, C., Jones, A., Eds.; EDP Sciences: Les Ulis, 1999; Vol. Les Houches N°11.
- Pendleton, Y. J., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. et Sellgren, K. (1994), Near-Infrared Absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains, *The Astrophysical Journal* **437**, 683-696.
- Prialnik, D. (1997), A Model for the Distant Activity of Comet Hale-Bopp, *The Astrophysical Journal* **478**, L107-L110.
- Radicati-Di-Brozolo, F., Bunch, T. E. et Chang, S. (1986), Laser microprobe study of carbon in interplanetary dust particles, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **16**, 236-237.
- Raulin, F. *The molecular origins of life*; Brack, A., Ed.; Cambridge university press: Cambridge, 1998, pp 365-385.
- Rietmeijer, F. J. M. (1999), Sodium Tails of Comets: NA/O and NA/SI Abundances in Interplanetary Dust Particles, *The Astrophysical Journal* **514**, L125-L127.



- Rodgers, S. D. et Charnley, S. B. (1998), HNC and HCN in Comets, *The Astrophysical Journal Letters* **501**, L227-L230.
- Rodgers, S. D. et Charnley, S. B. (2001), On the origin of HNC in Comet Lee, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **323**, 84.
- Schutte, W. A., Allamandola, L. J. et Sandford, S. A. (1993a), An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions, *Icarus* **104**, 118-137.
- Schutte, W. A., Allamandola, L. J. et Sandford, S. A. (1993b), Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures, *Science* **259**, 1143-1145.
- Sears, D. W., Kochan, H. W. et Huebner, W. F. (1999), Invited Review: Laboratory simulation of the physical processes occurring on and near the surfaces of comet nuclei, *Meteoritics & Planetary Science* **34**, 497-525.
- Senay, M. C. et Jewitt, D. (1994), Coma Formation Driven by Carbon-Monoxide Release from Comet Schwassmann-Wachmann 1, *Nature* **371**, 229-231.
- Shu, F. H., Shang, H. et Lee, T. (1996), Toward an astrophysical theory of chondrites, *Science* **271**, 1545-1552.
- Sorkhabi, O., Blunt, V. M., H.L., A'Hearn, M. F., Weaver, H. A., Arpigny, C. et Jackson, W. M. (1997), Using photochemistry to explain the formation and observation of C<sub>2</sub> in comets, *Planetary and Space Science* **45**, 721-730.
- Stern, S. A. (1999), Studies of comets in the ultraviolet: the past and the future, *Space Science Review* **90**, 355-361.
- Stern, S. A., Slater, D. C., Festou, M. C., Parker, J. W., Gladstone, G. R., A'Hearn, M. F. et Wilkinson, E. (2000), The Discovery of Argon in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *The Astrophysical Journal* **544**, L169-L172.
- Strazzulla, G. (1997), Ion irradiation : its relevance to the evolution of complex organics in the outer solar system, *Advances in Space Research* **19**, 1077-1084.
- Strazzulla, G. (1999), Ion irradiation and the origin of cometary materials, *Space Science Review* **90**, 269-274.
- Strazzulla, G., Baratta, G. A., Johnson, R. E. et Donn, B. (1991), Primordial comet mantle : irradiation production of a stable, organic crust, *Icarus* **91**, 101-104.
- Strazzulla, G. et Johnson, R. E. *Comets in the post Halley Era*; Newburn, R. L., Neugebauer, M., Rahe, J., Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht (Hol.), 1991; Vol. 1, pp 243-275.
- Thiemann, W. H.-P. (1998), Homochirality of the Evolution of Biospheres, *Biologic Science in Space* **12**, 73-77.
- Weaver, H. A., Sekanina, Z., Toth, I., Delahodde, C. E., Hainaut, O. R., Lamy, P. L., Bauer, J. M., A'Hearn, M. F., Arpigny, C., Combi, M. R., Davies, J. K., Feldman, P. D., Festou, M. C., Hook, R., Jorda, L., Keesey, M. S. W., Lisse, C. M., Marsden, B. G., Meech, K. J., Tozzi, G. P. et West, R. (2001), HST and VLT investigations of the fragments of comet C/1999 S4 (Linear), *Science* **292**, 1329-1333.
- Weidenschilling, S. J. (1997), The Origin of Comets in the Solar Nebula : A Unified Model, *Icarus* **127**, 290-306.
- Weissman, P. R. (1986), Are cometary nuclei primordial rubble piles ?, *Nature* **320**, 242-244.
- Weissman, P. R. (1995), The Kuiper belt, *Annual Review of Astronomy and Astrophysic* **33**, 327-357.
- Weissman, P. R. *Astronomical Society of the Pacific Conference Proceedings* **1996**; 265-288.
- Wetherill, G. W. *Comets in the post Halley Era*; Newburn, R. L., Neugebauer, M., Rahe, J., Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht (Hol.), 1991; Vol. 1, pp 537-556.
- Whipple, F. L. (1950), A comet model. I. The acceleration of Comet Encke, *The Astrophysical Journal* **111**, 375-394.
- Whipple, F. L. (1999), Note on the structure of comet nuclei, *Planetary and Space Science* **47**, 301-304.
- Whittet, D. C. B. (1997), Is extraterrestrial organic matter relevant to the origin of life on earth ?, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **27**, 249-262.
- Wilson, J. K., Baumgardner, J. et Mendillo, M. (1998), Three Tails of Comet Hale-Bopp, *Geophysical Research Letters* **25**, 225-228.
- Womack, M., Stern, S. A. et Festou, M. C. (1997), Millimeter wavelength spectroscopy of CO, HCN, H<sub>2</sub>CO and CH<sub>3</sub>OH in C/1996 B2 (Hyakutake), *Planetary and Space Science* **45**, 711-715.

- Woon, D. E. (1999), Ab Initio Quantum Chemical Studies of Reactions in Astrophysical Ices 1. Aminolysis, Hydrolysis, and Polymerization in H<sub>2</sub>CO/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Ices, *Icarus* **142**, 550-556.
- Woon, D. E. (2001), Ab initio quantum chemical studies of reactions in astrophysical ices. 2. Reactions in H<sub>2</sub>CO/HCN/HNC/H<sub>2</sub>O ices., *Icarus* **149**, 277-284.
- Wyckoff, S., Heyd, R. S. et Fox, R. (1999), Unidentified Molecular Bands in the Plasma Tail of Comet Hyakutake (C/1996 B2), *The Astrophysical Journal* **512**, L73-L76.
- Wyckoff, S., Kleine, M., Peterson, B. A., Wehinger, P. A. et Ziurys, L. M. (2000), Carbon Isotope Abundances in Comets, *The Astrophysical Journal* **535**, 991-999.
- Yeomans, D. K. (2001), Odd asteroids and closet comets: the distinction blurs, *The planetary report* , 6-11.
- Ziurys, L. M., Savage, C., Brewster, M. A., Apponi, A. J., Pesch, T. C. et Wyckoff, S. (1999), Cyanide Chemistry in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1), *The Astrophysical Journal* **527**, L67-L71.

## Chapitre II.

# Analyse chimique in situ du noyau cométaire



*Vue d'artiste de la sonde RoLand posée sur la comète P/Wirtanen et de l'orbiteur Rosetta (source <http://sci.esa.int/>).*

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, la connaissance de la composition des comètes peut fournir des clés permettant de mieux appréhender la naissance et l'évolution du système solaire, ainsi que les mécanismes qui ont pu conduire à l'apparition de la vie sur notre planète. Toutefois, l'absence d'informations directes sur cette composition et les limitations des méthodes employées jusqu'à aujourd'hui pour la caractériser imposent d'envoyer des sondes effectuer des mesures directement à la surface d'une comète.

C'est la raison pour laquelle l'Agence Spatiale Européenne (ESA) a décidé de lancer, en 2003, la mission Rosetta. Son objectif est l'étude exhaustive de la comète P/Wirtanen à la surface de laquelle sera déposé un module d'analyse. L'une des expériences de ce module de surface, COSAC, est spécifiquement dédiée à la caractérisation chimique du noyau, et plus spécifiquement, à sa caractérisation moléculaire. Afin de concevoir cette expérience, il a été nécessaire de sélectionner et de développer une instrumentation adaptée aux conditions spécifiques de l'environnement spatial et capable de remplir les objectifs scientifiques de la mission.

Le but de ce chapitre est de présenter la mission Rosetta et ses principaux objectifs, de décrire l'expérience COSAC afin de comprendre son fonctionnement, et enfin, d'expliquer pourquoi la chromatographie en phase gazeuse a été choisie pour constituer la principale partie analytique de l'expérience.

## II.1. La mission Rosetta\*

### II.1.1. Objectifs scientifiques

**Le principal but de la mission Rosetta est l'étude de l'origine des comètes, de la relation existant entre les comètes et les matériaux interstellaires, et de ses implications sur les origines du système solaire. A cette fin, les objectifs clairement définis de la mission sont** (Schwehm et Hechler, 1994 ; Verdant et Schwehm, 1998) :

- la caractérisation globale du noyau, qui inclut la détermination de ses propriétés dynamiques, de la morphologie de sa surface et de sa composition chimique.
- **la détermination de la composition minéralogique, moléculaire et isotopique** des composés volatils et réfractaires contenus dans le noyau.
- la détermination des propriétés physiques (densité, texture, porosité, état de la glace, propriétés thermiques) et des relations entre les composés volatils et réfractaires du noyau.
- l'étude du développement de l'activité cométaire et de l'évolution de la couche de surface du noyau, et de la coma interne (interaction gaz/poussières).
- la caractérisation d'astéroïdes, comprenant la détermination de leurs propriétés dynamiques, de leur morphologie de surface et de leur composition.

Au delà des considérations planétologiques, cette mission devrait également apporter des informations sur la capacité, tant qualitative que quantitative, des comètes à être un réservoir de matériaux organiques et inorganiques qui auraient pu intervenir dans la chimie prébiotique et la chimie qui a permis au vivant d'évoluer.

### II.1.2. Description

#### ★ Généralités

La mission spatiale Rosetta, connue dans sa configuration actuelle, a été approuvée en 1993 par l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Son but est d'envoyer une sonde à la rencontre d'une comète pour y effectuer des mesures in situ (Bar-Nun et al., 1993). Elle sera lancée en 2003 par une fusée de type Ariane V à Kourou, en Guyane française, et devrait

---

\*: un certain nombre d'informations proviennent du site internet officiel de la mission (<http://sci.esa.int/rosetta>) mais la redondance de sa citation alourdirait notablement le texte.

atteindre son objectif en 2011. Ces huit années de voyage sont nécessaires pour utiliser les assistances gravitationnelles de Mars et de la Terre (annexe 1) afin d'augmenter la vitesse de la sonde et lui faire acquérir une trajectoire permettant l'interception de celle de la comète dans de bonnes conditions (trajectoire de la sonde parallèle à celle de la comète....) (Verdant et Schwehm, 1998).

Au cours de cette période, deux astéroïdes seront survolés afin d'en effectuer une caractérisation globale avec les instruments d'observation du vaisseau (Barucci et al., 1998 ; Doressoundiram et al., 1999 ; Schwehm et Schulz, 1999). L'un (4979 Ottawara) est totalement inconnu alors que le second (140 Siwa) appartient à une classe d'astéroïdes soupçonnés être les plus primitifs. On imagine qu'ils ont été, tout comme les comètes, peu altérés durant leur existence et qu'ils doivent être riches en éléments volatiles, leur apparence sombre pouvant s'expliquer par la présence d'une couche de matériaux organiques à leur surface.

Le rendez-vous entre la sonde et la comète aura lieu en 2011, durant la phase d'approche de la comète vers le Soleil et proche de l'aphélie de la comète (~4 UA), juste avant qu'elle ne devienne active (~2,2 UA) (Boehnhardt et al., 1996 ; Capria et al., 1996 ; Schulz et al., 1998). L'évolution de cette activité sera suivie par la sonde durant les deux années suivant le rendez-vous, pendant lesquelles la sonde poursuivra la comète sur sa trajectoire en orbite proche (jusqu'à 1 km de distance) de manière à pouvoir effectuer des mesures *in situ* dans la coma, par spectroscopie ou spectrométrie de masse en ce qui concerne la chimie. La mission devrait prendre fin après le passage de la comète au périhélie (2013).

### ★ Composition et charge scientifique

La sonde est composée de deux parties (voir p. 43 et annexe 1). La principale est **un vaisseau, ou "orbiteur" qui tournera autour du noyau de la comète**. Cet orbiteur aura pour but d'effectuer une cartographie complète du noyau, d'étudier les propriétés de ce dernier ainsi que celles de la coma. Son rôle s'apparente donc à celui des sondes envoyées vers la comète P/Halley en 1986. Du point de vue chimique, des analyseurs (spectroscopes et spectromètres de masse) permettront également de caractériser la composition des gaz et des grains de poussière issus du noyau. **Ce vaisseau transportera une sonde (annexe 1) plus petite destinée à atterrir sur le noyau de la comète afin d'effectuer des mesures directes de sa composition et de ses propriétés**. Cette sonde est appelée Rosetta Lander (RoLand) ou Surface Science Package (SSP) et est considérée comme une expérience à part entière.

L'orbiteur, qui contient douze instruments (tableau II.1.) a des capacités d'étude de la composition en éléments volatils et réfractaires relâchés par le noyau sans précédent. Trois instruments sont dédiés à la collecte et à l'analyse d'échantillons de gaz et de poussières dans la partie interne de la coma jusqu'à environ 1 km de la surface du noyau. A cette distance, les composés réfractaires sont susceptibles de ne pas avoir été altérés depuis leur éjection du noyau. **RoLand sera quant à lui focalisé sur l'étude de la composition et de la structure du noyau cométaire à l'aide des huit instruments qu'il embarque** (tableau II.1.). Ses objectifs incluent la détermination de la composition élémentaire, minéralogique, isotopique et moléculaire de la surface et du proche sous-sol du noyau. La priorité est cependant donnée à la détermination des compositions moléculaire et isotopique, l'orbiteur devant apporter suffisamment d'éléments sur la composition minéralogique et élémentaire de la comète (Schwehm et Schulz, 1999). **Les instruments spécifiquement dédiés à cette caractérisation sont les expériences COSAC** (avec une contribution de CIVA pour une investigation par spectroscopie IR), **pour l'aspect chimique, et MODULUS** (Wright et Pillinger, 1998) **pour l'aspect isotopique**. En plus de ces analyses chimiques, les propriétés physiques telles que la résistance, la densité, la texture, la porosité, les propriétés thermiques ainsi que la structure de la glace, de la surface proche du noyau seront mesurées.

Enfin, il faut souligner que grâce aux analyses couplées faites par le module de surface et l'orbiteur, le lien qui unit le matériau nucléaire et la partie dégazée pourra être caractérisé, ce qui devrait permettre des progrès significatifs dans la détermination de la

Expérience	Acronyme	Responsable
<b>Instruments du vaisseau</b>		
<u>Observations</u>		
Optical, Spectroscopic, and Infrared Remote Imaging System	OSIRIS	H.U. Keller (All.)
Spectromètre Ultraviolet	ALICE	A. Stern (E.U.)
Visible and InfraRed Thermal Imaging Spectrometer	VIRTIS	A. Coradini (It.)
Microwave Instrument for the Rosetta Orbiter	MIRO	S. Gulkis (E.U.)
<u>Analyse de la composition</u>		
Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis	ROSINA	H. Balsiger (All.)
COMetary Secondary Ion Mass Spectrometer	COSIMA	J. Kissel (All.)
Micro-Imaging Dust Analysis System	MIDAS	W. Riedler (Aut.)
<u>Propriétés physiques du noyau et de la coma</u>		
COMet Nucleus Sounding Experiment	CONSERT	W. Kofman (Fra.)
Grain Impact Analyzer and Dust Accumulator	GIADA	L. Colangeli (It.)
Rosetta orbiter Plasma Consortium	RPC	R. Boström
Radio Science	RSI	M. Pätzold
<b>Instruments de RoLand</b>		
Spectromètre à rayonnement $\alpha$ -p-X	APX	R. Rieder (All.)
COMetary SAMpling and Composition experiment	COSAC	H. Rosenbauer (All)
Method Of Determining and Understanding Light elements from Unequivocal Stable isotope compositions	MODULUS	I. Wright (G.B.)
Rosetta Lander Imaging System	CIVA/ROLIS	J.P. Bibring (Fra.)
Surface Electrical, Seismic and Acoustic Monitoring Experiments	SESAME	D. Möhlmann (All)
MULTI-PURpose Sensor for surface and sub-surface science	MUPUS	T. Spohn (All.)
ROsetta MAGnetometer and Plasma monitor	ROMAP	U. Auster (All)
Comet Nucleus Sounding	CONSERT	W. Kofman (Fra.)
<b>Science Interdisciplinaire</b>		
M. Fulchignoni (Fra.)		
M. Fulle (Ita.)		
E. Grün (Ger.)		
R. Schulz (P.B.)		
P. Weissman (E.U.)		

Tableau II.1: Expériences scientifiques de la sonde Rosetta.

composition des noyaux cométaires à partir des espèces détectées à distance par spectroscopie dans la coma.

### II.1.3. La comète 46 P/Wirtanen

#### ★ Histoire et situation

**La comète qui sera étudiée par la sonde Rosetta, à son arrivée en 2011, est la comète 46 P/Wirtanen**, découverte par C.A. Wirtanen en janvier 1948 à partir de l'observatoire de Lick (Wirtanen, 1948). Les caractéristiques de son orbite (faible inclinaison par rapport au plan de l'écliptique et période inférieure à 6 ans) permettent de la classer dans la catégorie des comètes **de la famille de Jupiter**. Il s'agit de l'une des principales familles des comètes de courte période qui sont issues de la ceinture de Kuiper.

Depuis sa découverte, cette comète a été observée à chacun de ses passages excepté celui de 1980. Sa trajectoire a été modifiée par deux fois (en 1972 et 1984), suite à des interactions gravitationnelles avec Jupiter, ramenant sa périodicité de 6,7 à 5,5 ans et son périhélie (distance de la trajectoire la plus proche du Soleil) de 1,63 à 1,06 UA (Rickman et Jorda, 1998). Grâce à ces caractéristiques, la comète peut être observée sur la quasi totalité de sa

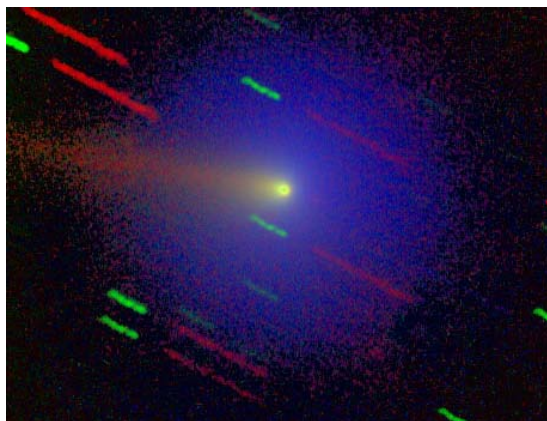
trajectoire. Ceci permet de définir avec précision ses éléments orbitaux dont la connaissance est primordiale pour son interception par une sonde spatiale. C'est également la principale raison pour laquelle, depuis 1994, elle est devenue la cible de la mission Rosetta parmi un nombre restreint de comètes candidates (Schwehm et Hechler, 1994). Cette comète n'ayant bénéficié que de très rares observations spectroscopiques jusqu'à cette période, elle a été l'objet des attentions de nombreux observateurs lors de son passage au périhélie en 1997 (figure II.1.), seule occasion de l'observer avant le lancement de la mission. Les observations préliminaires, indispensables au bon déroulement de la mission, doivent fournir des données sur les paramètres orbitaux de la comète, sur sa taille, sa forme, sa masse, sa rotation, l'émission de gaz et de poussières et l'albédo (Schulz, 2001 ; Schulz et Schwehm, 1996). Ces informations sont également importantes pour la conception du vaisseau et des instruments scientifiques qui y seront embarqués.

### ★ Caractéristiques

Au-delà de l'intérêt technique des observations, ces études sont aussi cruciales pour estimer la représentativité de cette comète vis-à-vis de toutes les autres, et ainsi pouvoir déduire des informations sur les autres comètes à partir des mesures effectuées au cours de la mission (Schulz et al., 1998). La taille de la comète varie selon les sources de mesure et les modes de calcul. La mesure de son rayon est estimée entre 0,6 à 1,6 km (Jorda et Rickman, 1995 ; Lamy et al., 1998). Ces dimensions font de cette comète la plus petite connue avec la comète 26P/Grigg-Skjellerup ( $R=0,4$  km) alors que la comète la plus grosse de cette famille, 28P/Neujmin, a un noyau qui atteint la taille de 10,6 km (Mueller, 1992). Sa période de rotation est estimée entre 3,5 h et 14 h (Boehnhardt et al., 1997). Cette comète est également remarquable par sa grande activité (qui implique plus de 15% de sa surface totale (DeAlmeida et al., 1997)). D'un point de vue chimique, les espèces détectées dans la coma lors des dernières approches de la comète sont OH, CN,  $C_3$ ,  $C_2$ , NH,  $NH_2$ , CS, H et O[I] pour les espèces neutres, et  $H_2O^+$  et  $CO_2^+$  pour les ions (Schulz et Schwehm, 1999) mais aucune espèce moléculaire n'a pu être détectée. Le taux de production d'eau dans la coma a été estimé entre  $1,0 \cdot 10^{28}$  et  $2,7 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$  au périhélie (A'Hearn et al., 1995 ; Farnham et Schleicher, 1998 ; Fink et al., 1998 ; Jorda et Rickman, 1995 ; Schulz et Schwehm, 1999 ; Stern et al., 1998).

### ★ Représentativité

D'après les études menées par A'Hearn (A'Hearn et al., 1995) sur la comparaison des comètes à partir de leurs observations et la détermination du rapport d'émission de certaines



**Figure II.1. :** Image en 3 couleurs de la comète P/Wirtanen.

En blanc, le noyau et la coma, en rouge, la queue de poussière et en bleu, le nuage d'hydrogène. (Source : <http://sci.esa.int/>).

espèces, il apparaît que la comète P/Wirtanen est typique des comètes de courte période (Rickman et Jorda, 1998). Ceci semble être confirmé par l'évolution de son taux de production d'eau et de l'évolution de sa brillance en fonction de la distance au Soleil, qui sont proches de la moyenne observée pour les comètes de courte période (Stern et al., 1998). Cependant, des résultats contradictoires sont apparus au cours de la dernière campagne d'observation de 1996-1997 concernant les rapports d'émission des espèces chimiques. Alors que Fink et al. (Fink et al., 1998) trouvent des rapports d'émission compatibles avec le classement de A'Hearn, Schulz et al. (Schulz et al., 1998) ont montré que le rapport  $C_2/CN$  évolue avec la distance au Soleil ce qui permet de classer la comète tantôt dans la catégorie "typique", tantôt dans celle des



comètes appauvries en carbone, en fonction de sa position par rapport au Soleil. Ceci suggère que le classement effectué par A'Hearn doit être réévalué en tenant compte de cette variabilité. Enfin Stern (Stern et al., 1998) souligne que les observations dans le domaine UV montrent que la comète n'est pas typique des comètes à courte période compte tenu des rapports d'émission  $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}$  et poussière/ $\text{H}_2\text{O}$ , particulièrement bas comparés à ceux des autres comètes. Epifani (Epifani et al., 2001) montre d'ailleurs que P/Wirtanen relâche moins de poussière que les comètes de sa famille.

En considérant l'ensemble de ces données, **il semble que la comète P/Wirtanen pourrait être une bonne représentante des comètes de la famille de Jupiter**, même si de plus amples études sont nécessaires pour résoudre les problèmes liés aux taux d'émissions des différentes espèces de la comète et des poussières. Si cette conclusion s'avérait exacte, le choix de la comète P/Wirtanen et son étude par la sonde Rosetta permettrait par conséquent de déterminer des informations sur une population de comètes importante. Les différences existant entre les comètes de courte période observées pourraient être expliquées par leur différence d'âge, tel qu'il est défini par Whipple (Whipple, 1999) d'après le calcul de leur trajectoire. Ceci permet d'estimer le nombre de passages des comètes près du Soleil. L'âge donné à P/Wirtanen en fait une comète d'âge moyen, qui a du subir quelques centaines de passages près du Soleil depuis sa formation. Cette comète restera néanmoins la première comète de la ceinture de Kuiper à être étudiée de manière exhaustive, ce qui permettra de comparer les résultats obtenus avec ceux de la comète P/Halley, issue du nuage d'Oort, et de tenter d'établir si les comètes de la ceinture de Kuiper sont bien plus représentatives du matériau présolaire que les comètes du nuage d'Oort.

## II.2. L'analyse moléculaire *in situ* du noyau cométaire et l'expérience COSAC

### II.2.1. Sélection de la méthode analytique

Il existe différentes méthodes analytiques en laboratoire qui permettent de caractériser la composition chimique d'un échantillon, et plus particulièrement, sa composition moléculaire. **Dans le cas de l'analyse *in situ* d'objets extraterrestres, il faut évidemment tenir compte de la nature de l'échantillon étudié, mais également des contraintes liées à la conception et au fonctionnement des instruments spatiaux, ainsi que des conditions extrêmes régnant dans l'espace, qui imposent de fortes restrictions sur les possibilités instrumentales** comparées à celles utilisées en laboratoire. Les principales méthodes employées sur Terre sont soit des méthodes d'analyse directe de l'échantillon, c.à.d. la spectrométrie de masse et la spectroscopie moléculaire, soit des méthodes de séparation, dans le cas d'échantillons complexes, c.à.d. les chromatographies en phase gazeuse (CPG), liquide à haute performance (CLHP), ionique ou supercritique, et l'électrophorèse capillaire.

Afin de choisir la méthode la plus appropriée à la caractérisation *in situ* de la composition du noyau cométaire, il faut tout d'abord tenir compte de la nature de l'échantillon analysé. D'après les observations, les analyses *in situ* faites par la sonde Giotto et les simulations expérimentales (chapitre I.3.2.), on constate que le nombre d'espèces chimiques potentiellement présentes dans le noyau cométaire est important. Par conséquent, **les techniques d'analyse directe ne devraient pas permettre une identification stricte de l'ensemble des espèces si elles sont effectivement présentes dans le noyau**, en raison de la complexité du signal qui en résulterait. Ce fut d'ailleurs le cas avec les spectromètres de masse PIA et PUMA des missions Véga et Giotto (chapitre I.3.2.). De plus, l'utilisation de ces techniques ne permet pas forcément de pouvoir identifier strictement certains composés s'ils sont présents dans l'échantillon. C'est le cas pour la SM à basse résolution qui ne permet pas



de différencier  $C_2H_4$ , CO et  $N_2$  ou  $NH_3$  et OH (Geiss, 1987), parce qu'ils ont la même masse moléculaire. Par conséquent, **l'utilisation d'une méthode de séparation paraît indispensable.**

Pour sélectionner la technique la plus adéquate, il faut tenir compte de la nature des espèces qui devraient être présentes dans l'échantillon. Si on se reporte au chapitre I.3.2., on constate que la plupart des composés recensés peuvent être vaporisés par simple chauffage, et qu'ils regroupent à la fois des espèces qui incluent des groupements polaires et apolaires. Par conséquent, la chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire n'apparaissent pas adéquates, compte tenu de la présence d'espèces apolaires qui ne peuvent être séparées correctement par ces techniques. La CPG apparaît plus adaptée que la CLHP, compte tenu de la volatilité de la plupart des espèces chimiques. Enfin, si on ajoute à l'aspect analytique, l'importance des contraintes spatiales et technologiques, l'utilisation de la CLHP est rendue difficile par la masse qu'elle requiert, la manipulation de liquide très délicate dans les conditions spatiales, en particulier à cause de l'apesanteur, et les moyens de détection qui manquent de sensibilité (bien que l'actuel essor du couplage avec la SM rende ce dernier argument discutable). **Par conséquent, la CPG couplée à la SM semble être la méthode la plus appropriée à l'analyse *in situ* du noyau cométaire, tant du point de vue analytique que technique. C'est pourquoi elle a été retenue pour faire partie de la principale expérience de RoLand, l'expérience COSAC.**

## II.2.2. La chromatographie spatiale et ses contraintes

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour l'exploration spatiale depuis plus de 25 ans (Akapo et al., 1999 ; Raulin et al., 1991 ; Sternberg et al., 2000). Cette technique analytique a déjà été utilisée avec succès pour caractériser la composition chimique d'environnements extraterrestres tels que les atmosphères de Mars (et sa surface) et de Vénus, et servira très prochainement (2004) à la détermination de la composition de l'atmosphère de Titan avec l'arrivée de la sonde Huygens sur le plus grand satellite de Saturne. L'ensemble des chromatographes spatiaux et leurs principales caractéristiques sont présentés dans le tableau II.2..

Compte tenu de la spécificité des conditions d'utilisation des chromatographes en phase gazeuse dans les sondes d'exploration planétaire, la CPG spatiale a contribué par le passé à des développements technologiques, tels que les vannes d'échantillonnage ou les matériaux de remplissage de colonnes. De plus, la nature chimique particulière des environnements étudiés a également permis d'obtenir des données précieuses sur les capacités analytiques des systèmes chromatographiques vis à vis de composés qui ne sont pas usuellement rencontrés dans des analyses de laboratoire. Ainsi, il apparaît clairement que l'application spatiale de la CPG a contribué à la faire progresser en tant que technique analytique, et peut fournir une rétroaction fructueuse aux technologies chromatographiques utilisées en laboratoire. Mais voyons avec plus de détails quelles sont les contraintes auxquelles sont soumises les expériences embarquées, et plus particulièrement l'expérience COSAC.

### II.2.2.a. Contraintes technologiques

#### ★ Contraintes générales

Le lancement de lourdes masses en dehors de l'atmosphère terrestre est actuellement toujours difficile et coûteux. C'est la raison pour laquelle **les sondes d'exploration spatiales souffrent de restrictions qui influencent directement la conception de la sonde elle-même, mais également celle des instruments qu'elle contient.** Premièrement, **la masse et la taille des batteries électriques qui peuvent être emportées par la sonde sont limitées et par conséquent, l'énergie disponible pour le fonctionnement du système l'est aussi.** Alors que dans le cas des missions martiennes, les cellules solaires disposées sur les sondes sont

Mission/ Astre visé	Lancement/ Arrivée	Expérience/ Nature de l'échantillon	Colonnes analytiques/Nature des colonnes	Température/ Gaz vecteur	Détecteurs
NASA Viking/ Mars	1975/1976	GEx/gaz	2 Porapak Q (7,6 m × 1 mm) / Remplies	24°C/He	1 Thermistor TCD (32°C)
	1978/1978	GC-MS/sol	1 Tenax recouverte de polymetaphenoxylene (2 m × 0,76 mm)/Remplie	50°C (12 min) + linear prog. To 200°C/H <sub>2</sub>	SM
NASA Pioneer- Vénus/ Vénus	1978/1978	GC/gaz	2 Porapak N en parallèle (15,85 m × 1,1 mm) ; 2 PDVB (2,13 m × 1,1 mm)/Remplies	18°C et 62°C/He	2 thermistors /TCD
URSS Venera 11 à 14/ Vénus	1978/1978	Sigma GC/gaz	En série : 1 Polysorb (2m), 1 tamis moléculaire (2,5m) ,1 manganèse réduit/Remplies	70°C/Ne	En série : 3 détecteurs à ionisation de Ne
URSS Vega/ Vénus	1984/1985	Sigma-3 GC/ gaz et aérosols	En parallèle : 1 Porapak QS+N, 1 Porapak QS+N et 1 Porapak T/Remplies	70°C/He et N <sub>2</sub>	En parallèle, 1 détecteur à ionisation d'He + TCD; 1 détecteur à capture d'électrons
NASA-ESA Cassini- Huygens/ Titan	1997/2004	GC-MS/ gaz et aérosols	En parallèle : 1 tamis moléculaire carboné (2m × 0,75 mm), 1 glassy carbon (14 m × 0,18 mm) et une CNPP-DMPS (10 m × 0,18 mm)/1 Remplie et 2 WCOT	Isotherme 30- 60°C/H <sub>2</sub>	1 SM (Quadrupole) avec une source ionique par colonne

**Tableau II.2. :** Instruments de chromatographie en phase gazeuse utilisés pour l'exploration spatiale.

capables de produire suffisamment d'énergie pour permettre aux instruments de fonctionner durant plusieurs mois (comme pour les missions Viking), dans le cas de sondes cométaires telles que RoLand, la quantité de lumière reçue par la sonde est très faible compte tenu de l'atmosphère dense qui entoure la comète. Peu d'énergie peut donc être générée par ce procédé, diminuant ainsi la durée de vie de la sonde et des instruments qu'elle contient qui fonctionneront essentiellement à l'aide des batteries électriques. Les mêmes restrictions de poids et de taille sont appliquées aux instruments. **Dans le cas de la chromatographie, des répercussions sur les réservoirs de gaz vecteur limitent fortement la quantité de ce dernier disponible pour les analyses.** C'est également une des raisons pour lesquelles les détecteurs à ionisation de flamme (les plus employés en laboratoire) ne sont pas utilisés (même si la présence d'une flamme est l'argument le plus important) car cela nécessiterait l'embarquement d'un comburant et d'un carburant pour générer la flamme, et d'autant de

réservoirs. En plus des contraintes liées à la taille et la masse, chaque partie de l'instrument, ainsi que les interfaces avec les autres parties de la sonde, doit résister aux **fortes contraintes mécaniques endurées tout au long du voyage du vaisseau**. Ces contraintes sont liées :

- aux vibrations et chocs générés lors du lancement de la fusée et tout au long du voyage.
- aux brusques variations de température auxquelles sera soumis l'instrument.
- aux conditions de vide et d'exposition aux radiations, incluant des rayonnements  $\gamma$  et des particules de haute énergie du milieu interplanétaire.

### ★ Implications sur la conception des chromatographes

Du point de vue des colonnes chromatographiques, l'indispensable résistance de leur revêtement a conduit à n'utiliser que des colonnes à revêtement métallique jusqu'à aujourd'hui. De plus, les phases stationnaires et le lien entre cette phase et le tube doivent également être suffisamment résistants pour empêcher un décollement de la phase ou sa destruction par les rayonnements, ce qui aurait un effet dramatique sur l'analyse et l'interprétation des résultats collectés par l'instrument. C'est la principale raison pour laquelle les colonnes utilisées pour les missions des années 1970 et 1980 étaient des colonnes remplies. Aujourd'hui, avec le développement des colonnes capillaires métalliques, les phases stationnaires greffées sont préférentiellement sélectionnées afin de renforcer la résistance aux vibrations et aux variations de température, et d'éviter l'évaporation des phases stationnaires liquides sous pression réduite ( $\sim 10^{-4}$  mbar à la surface d'une comète et beaucoup moins dans le milieu interplanétaire).

Pour la sélection des détecteurs, le principal critère reste la résistance aux chocs et aux vibrations, ainsi que la taille. C'est la raison pour laquelle tous les détecteurs employés dans les sondes spatiales sont relativement simples. Ainsi, les détecteurs à conductibilité thermique (DCT), les détecteurs à capture d'électrons et les détecteurs à ionisation de gaz rare (plasma) ont été préférentiellement sélectionnés (tableau II.2.). Les spectromètres de masse utilisés dans les sondes Viking (Rushneck et al., 1978), Cassini-Huygens (Niemann et al., 1997), et bientôt RoLand (Rosenbauer et al., 1999), sont une exception à cette règle. Cependant, compte tenu des informations qu'ils donnent sur la structure des espèces analysées, précieuses pour leur identification, leur utilisation devrait être généralisée dans les futures missions spatiales. Ceci est d'autant plus vrai que les progrès effectués dans la conception des spectromètres de masse ces dix dernières années permettent d'avoir aujourd'hui des détecteurs miniaturisés et efficaces (Rosenbauer et al., In press).

### II.2.2.b. Contraintes opérationnelles

#### ★ Energie

Au delà des conséquences qu'elles entraînent pour la conception de l'instrumentation spatiale, les contraintes technologiques ont des répercussions significatives sur les conditions de fonctionnement des instruments, ou conditions opératoires. On soulignera notamment les restrictions en quantité de gaz vecteur et en énergie. **Les principales conséquences de ces contraintes sont la limitation de la durée d'analyse à de 30 min et l'utilisation de températures opératoires relativement basses** comparées à celles que l'on peut utiliser en laboratoire. Historiquement, cette température a toujours été inscrite dans une gamme allant de 20°C à 70°C (tableau II.2.) contre les 200°C à plus de 300°C que peuvent atteindre les chromatographes de laboratoire. De plus, la difficulté est accentuée par l'impossibilité, jusqu'à aujourd'hui, d'utiliser les programmations de température à cause de la grande dépense d'énergie qu'elles nécessiteraient. La seule exception à cette règle a été l'expérience CPG-SM sur Mars, qui a utilisé une programmation de température allant jusqu'à 200°C (Rushneck et al., 1978), mais dans ce cas, l'énergie et le temps n'étaient pas des facteurs restrictifs.

### ★ Consommation de gaz vecteur

Comme pour l'énergie, la consommation de gaz vecteur doit être prise en compte. Les faibles débits de gaz vecteur requis influencent de manière significative leurs caractéristiques physiques. Ceci explique en partie l'évolution des colonnes chromatographiques employées dans les missions d'exploration spatiale. En effet, les colonnes utilisées pour les missions concernant Mars et Vénus étaient des colonnes de type remplie pour leur solidité (revêtement métallique et matériaux de remplissage solides). A l'époque, les colonnes capillaires n'utilisaient pour revêtement que du verre et les colonnes remplies étaient la seule alternative possible. **Aujourd'hui, ce sont des colonnes capillaires métalliques avec des phases stationnaires solides qui sont utilisées préférentiellement en raison de leur faible consommation en gaz vecteur**, de leur plus grande efficacité et des temps d'analyse plus courts comparés à ceux des colonnes remplies utilisées dans les mêmes conditions. Un autre avantage significatif réside dans les débits de gaz compatibles avec l'utilisation d'un spectromètre de masse puisqu'ils ne nécessitent pas de diviseur entre le CPG et le SM, ce dernier pouvant être une source d'erreur pour les analyses quantitatives.

### ★ Température opératoire

Au delà de la nature des colonnes chromatographiques utilisées, les contraintes opératoires influencent également la sélection des phases stationnaires, et plus particulièrement celle des phases liquides pour lesquelles le pouvoir de résolution des composés analysés est fortement dépendant de la température. Les phases liquides doivent donc être utilisées au dessus de leur température de cristallisation de la phase (passage à l'état solide), qui dépend de leur composition chimique. Cette température est communément comprise entre -30°C et 40°C. Plus généralement, **les conditions opératoires restreintes, combinées à la limitation du temps d'analyse, contraignent fortement la sélection des phases stationnaires et des dimensions de la colonne associée**. Par exemple, les colonnes capillaires à polymères poreux ont de fortes propriétés de rétention (DeZeeuw et al., 1997), ce qui nécessite généralement d'utiliser des températures d'analyse élevées afin d'opérer la séparation habituellement recherchée en laboratoire. Par conséquent, si de telles colonnes sont sélectionnées afin d'être utilisées dans l'espace, leurs dimensions (longueur,

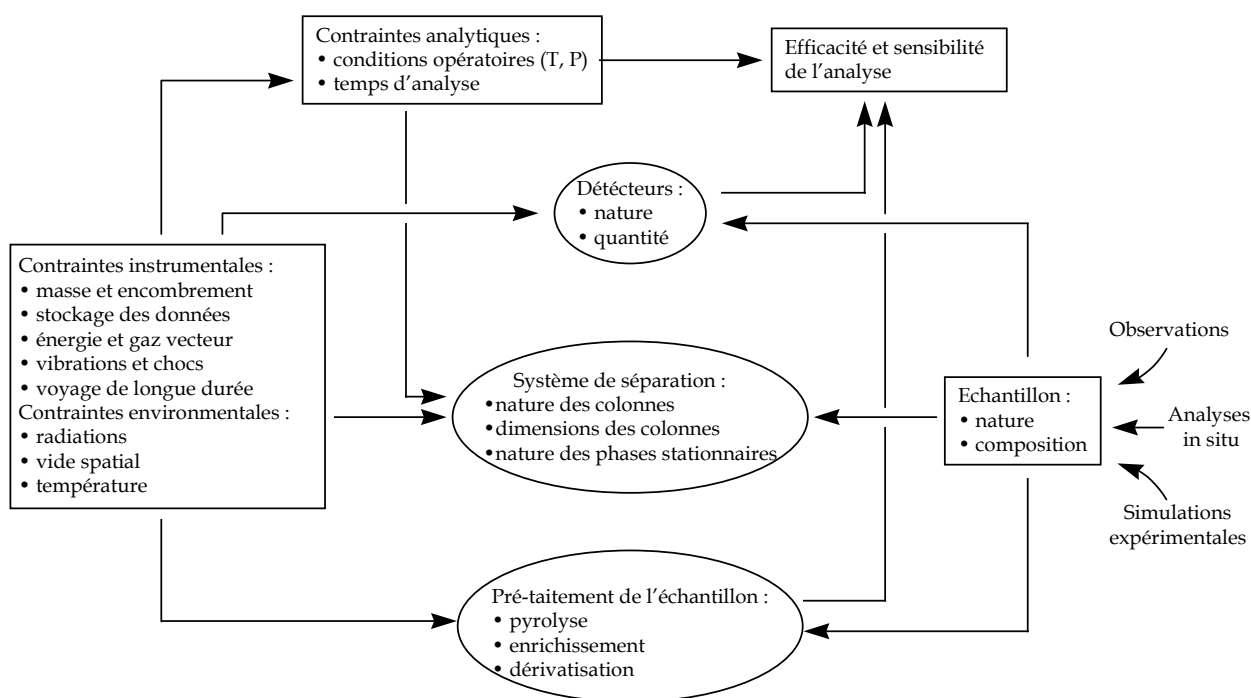


Figure II.2 : Schéma résumant l'influence des contraintes spatiales sur l'analyse et la conception de l'instrument.

diamètre interne et épaisseur de film) doivent être optimisées afin de limiter la température opératoire tout en respectant le temps d'analyse limité.

### ★ Stockage et transmission des données

Enfin, en plus de ces problèmes liés directement à l'analyse, il faut souligner que le stockage des données et leur transmission sont beaucoup plus complexes que sur Terre parce que l'électronique de bord et les systèmes d'exploitation des données subissent les mêmes restrictions que l'équipement scientifique. La principale conséquence est la restriction du temps d'analyse (généralement inclus entre 10 min et 20 min) et la fréquence d'acquisition de l'information afin de limiter la quantité de données générées par la mesure et donc l'espace mémoire occupé. Or, cette fréquence est d'une importance primordiale pour la définition du chromatogramme et par conséquent, pour son interprétation quantitative et quantitative.

L'ensemble des considérations exposées dans cette partie sont résumées dans la figure II.2.. Elles montrent bien la difficulté à concevoir un instrument destiné à l'exploration spatiale, qui ne peut pas être une simple transposition de l'instrumentation utilisée classiquement en laboratoire. Outre le fait qu'il doit être léger, consommer peu d'énergie, et être développable à des coûts raisonnables, l'instrument doit néanmoins avoir une efficacité, une résolution, et une sensibilité d'analyse et les conserver durant tout le voyage (plus de 10 années dans le cas de COSAC) dans un environnement hostile.

### II.2.3. L'expérience COSAC

#### ★ Fonctionnement général

L'expérience COSAC est le principal instrument d'analyse de la composition chimique du matériau cométaire embarqué dans la sonde RoLand. Elle permettra d'analyser à la fois l'atmosphère et le sol cométaire. La masse de l'expérience n'est que de 4,85 kg et l'énergie moyenne qu'elle consomme est de 8 W avec des pics maximum à 16 W. L'expérience est un système de pyrolyse-dérivatisation-CPG-SM conçu et fabriqué par

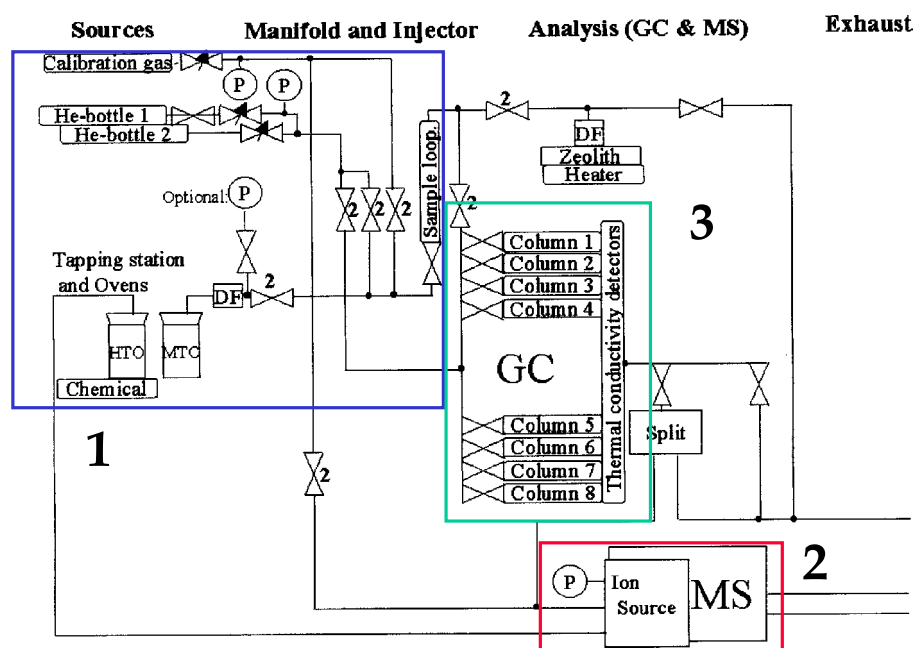


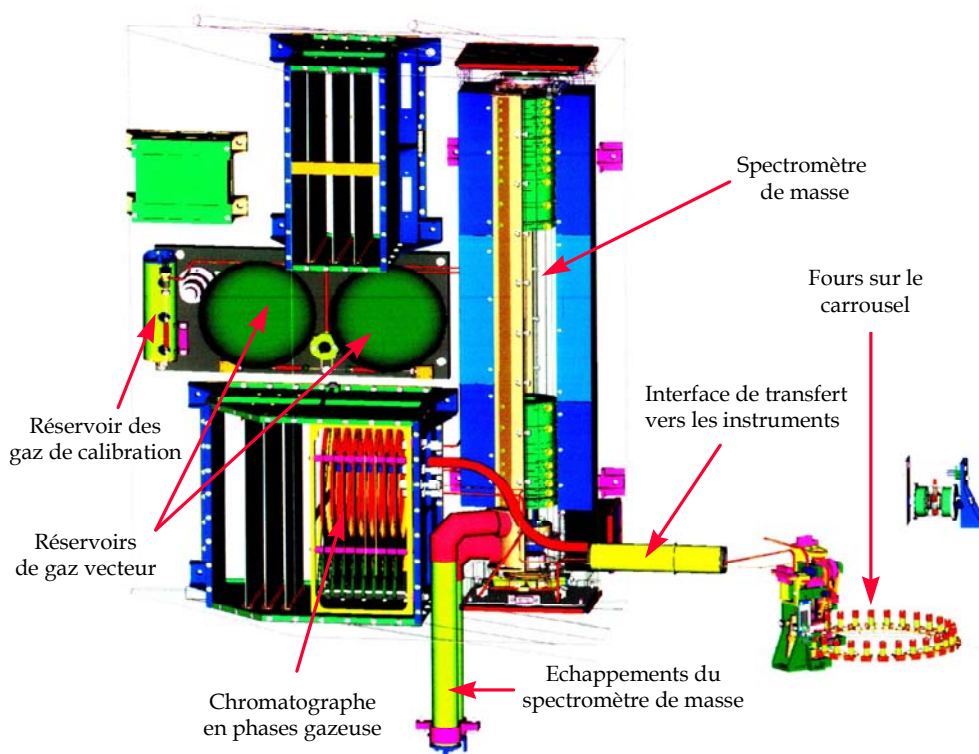
Figure II.3. : Schéma de principe de l'expérience COSAC (d'après (Rosenbauer et al., In press)).

l'institut d'aéronomie Max Planck de Lindau (All.) et dont le responsable (P.I.) est le Pr. H. Rosenbauer (Rosenbauer et al., 1999 ; Rosenbauer et al., In press). Il est constitué de trois parties principales (numérotées sur les figures II.3. et II.4.).

★ Les fours et l'échantillonnage (1)

La première partie est le four à l'intérieur duquel est introduit le matériau prélevé sur le noyau cométaire par forage. En réalité, il existe plusieurs fours qui sont disposés sur un carrousel, ce qui permet d'analyser autant d'échantillons qu'il y a de fours. Ce système prévient donc du risque de contamination qui peut exister par la présence potentielle de résidus qui proviendraient du chauffage d'un précédent échantillon. Deux types de fours sont présents sur le carrousel. Les fours "basse température" qui peuvent chauffer l'échantillon jusqu'à 180°C et les fours "haute température" qui peuvent chauffer le matériau jusqu'à 600°C. Dans les deux cas, la température minimale est celle de la surface de la comète (~100°C à 3 UA du Soleil (Enzian et al., 1999)). Les fours "basse température" sont dédiés à l'analyse par CPG, et sont équipés d'une fenêtre optique permettant l'étude de l'échantillon par le spectromètre IR de l'expérience CIVA, alors que les fours "haute température" sont essentiellement dédiés à la spectrométrie de masse directe. Cependant, un couplage de ces derniers avec la CPG est possible afin de permettre une caractérisation des pyrolysats. Il faut souligner que cette partie d'échantillonnage est également commune avec l'expérience MODULUS dont le but est de caractériser la composition élémentaire et isotopique du noyau. Une fois introduit dans le four, l'échantillon est chauffé par paliers de température (64 dans le cas des fours "haute température") pour être vaporisé.

A chaque palier de température, la pression de la phase gazeuse est mesurée, ce qui permet d'évaluer la quantité de matière qui s'est vaporisée. Ensuite, le gaz est acheminé par diffusion moléculaire simultanément vers les instruments d'analyse que sont le chromatographe en phase gazeuse et le spectromètre de masse. Ces deux instruments fonctionnent indépendamment l'un de l'autre mais pourront être occasionnellement couplés.



**Figure II.4. :** Représentation en 3 dimensions de l'expérience COSAC (H. Rosenbauer, Communication privée).

Le principal intérêt d'utiliser ces deux sous-systèmes (CPG et SM) vient de leur complémentarité puisque le spectromètre de masse permet d'identifier des isotopes alors qu'il ne permet pas de différencier des isomères, et inversement pour le chromatographe. De plus, la redondance du système analytique permet de s'assurer d'une analyse effective. En effet, le spectromètre de masse fonctionnera à pression ambiante car l'ajout d'un système de pompage, comme il est habituellement utilisé en laboratoire ou dans les missions spatiales (Niemann et al., 1997), aurait significativement augmenté la masse et l'encombrement de l'instrument ainsi que sa consommation d'énergie. Par conséquent, le spectromètre de masse pourrait très bien ne pas pouvoir collecter des données exploitables à la surface de la comète compte tenu de sa pression maximale de fonctionnement limitée à  $10^{-5}$  kPa, alors que la pression à la surface du noyau cométaire peut atteindre des valeurs supérieures lorsque l'activité du noyau devient intense. Le chromatographe peut quant à lui fonctionner quelles que soient les conditions de pression, mais sa sensibilité ne sera peut être pas suffisante pour l'analyse de la composition de l'atmosphère cométaire.

### ★ Spectrométrie de masse (2)

Le spectromètre de masse est un spectromètre linéaire à temps de vol (TOF) à haute résolution avec multi-réflexion des ions. Cette dernière est utilisée afin d'augmenter le trajet des ions à l'intérieur du spectromètre pour en améliorer le pouvoir de résolution. Il est fabriqué par l'équipe du Pr. Wollnik de l'université de Gissen (All.) (Casares et al., 1999 ; Wollnik et Przewolka, 1990). Un mode de fonctionnement basse résolution sera utilisé afin d'acquérir des spectres sur une large gamme de masses atomiques alors qu'un mode haute résolution ne sera utilisé que sur des gammes de masse restreintes, principalement parce que cela générerait un nombre de données trop important.

### ★ Chromatographie (3)

Le sous système chromatographique est quant à lui constitué d'une partie d'injection composée d'une boucle d'échantillonnage d'un volume de l'ordre d'une dizaine de microlitres. Cette boucle est reliée à un système de vannes qui permet l'introduction de l'échantillon dans une ou plusieurs colonnes chromatographiques simultanément. **Huit colonnes sont connectées en parallèle, dont cinq sont dédiées à la caractérisation moléculaire générale de la composition du noyau cométaire alors que les trois autres sont spécifiquement dédiées à la séparation d'énantiomères** (Thiemann et Meierhenrich, 2001 ; Thiemann et al., In press). Ces trois dernières colonnes ont été étudiées et sélectionnées par l'équipe du Pr. Thiemann de l'université de Brême (All.). A chacune des colonnes est associé un nano détecteur à conductibilité thermique (nano-DCT). Ce type de détecteur est dit "universel" parce qu'il permet la détection de n'importe quel composé présent dans l'échantillon grâce à son principe de fonctionnement. En outre, son couplage avec les colonnes chromatographiques est simple, et il ne détruit pas l'échantillon analysé ce qui autorise le couplage avec le spectromètre de masse connecté en aval. L'avantage donné par l'utilisation de ce nouveau détecteur miniaturisé est que chaque colonne fournit un jeu de données qui lui est propre. Ceci permet de procéder à l'identification des espèces analysées grâce aux propriétés de rétention des colonnes sélectionnées. Ainsi, **ce système permet de s'affranchir du couplage systématique avec le spectromètre de masse**, celui-ci n'étant pas envisageable compte tenu de la trop grande quantité de données qu'il générerait. De plus, l'analyse d'un même échantillon, simultanément avec plusieurs colonnes (jusqu'à quatre en même temps), permet de faciliter l'interprétation des données par comparaison des chromatogrammes enregistrés et d'augmenter sa fiabilité. D'un point de vue pratique, le fait de ne pas utiliser le spectromètre de masse comme détecteur pour le chromatographe permet également d'assurer la collecte des données chromatographiques, même si le spectromètre ne fonctionne pas correctement en raison de la pression de surface de la comète. Un système de division par jet existe entre le chromatographe et le spectromètre de masse de manière à

réduire significativement (d'un facteur ~10 000) le débit de gaz entrant dans le spectromètre de masse. En effet, ce dernier pourrait perturber le fonctionnement du SM s'il était trop important. Cette division a été conçue de manière à éliminer préférentiellement le gaz vecteur pour "enrichir" l'échantillon en composés cométaires.

**Le gaz vecteur choisi est l'hélium**, en raison de son inertie chimique, sa facilité de stockage et sa grande efficacité en chromatographie. De plus, il possède une conductibilité thermique élevée ce qui en fait l'un des meilleurs candidats, en terme de sensibilité, pour l'utilisation avec un DCT. C'est également le gaz vecteur le plus rapide après H<sub>2</sub> ce qui permet de limiter la durée d'analyse. Enfin, comparativement à d'autres gaz tel que l'azote, l'hélium permet d'avoir une plus large gamme de vitesses linéaires pour laquelle l'efficacité de la colonne est proche de l'optimale (la courbe d'évolution de la HEPT avec la vitesse est plus "plate") (Yabumoto et Vandenheuvel, 1977). Enfin, l'utilisation de l'hélium permet de limiter l'influence du gaz vecteur sur la rétention relative des composés (Sandra et al., 1983) compte tenu de sa faible solubilité dans les phases stationnaires liquides (Berezkin, 1998). L'expérience COSAC emportera également un réservoir de gaz d'étalonnage contenant un mélange d'hélium, d'argon, de néon et de krypton qui servira principalement à optimiser les performances du spectromètre de masse avant son utilisation pour l'analyse in situ. Ce mélange standard sera également utilisé afin de vérifier le bon fonctionnement du système chromatographique et d'évaluer le débit de gaz vecteur dans les colonnes, paramètre qui est primordial pour l'interprétation des chromatogrammes enregistrés. De plus, un agent chimique, sélectionné par l'équipe du Pr. Thiemann sera utilisé dans certains fours à haute température de manière à réagir avec certaines espèces réfractaires pour les rendre volatiles et donc, analysables par CPG. Compte tenu des contraintes instrumentales évoquées au chapitre précédent, **la température opératoire du chromatographe sera comprise entre 30 et 60°C et la durée d'une analyse**, sachant qu'il y en aura une par palier de chauffage de l'échantillon, **sera limitée à 17 minutes**. Enfin, à la fin de chaque analyse, le gaz restant dans les tubulures est évacué hors de l'expérience en utilisant simplement la pression réduite présente à la surface de la comète. A la fin de chaque cycle de chauffage, l'ensemble du système sera exposé au vide et chauffé de manière à faire évacuer les impuretés (maximum de 200°C) qui pourraient s'être fixées dans le système au cours des analyses effectuées durant un cycle.

## II.3. Conclusion

La mission Rosetta va permettre de caractériser directement la composition chimique d'une comète de la ceinture de Kuiper, P/Wirtanen. En raison des contraintes techniques imposées à la conception des instruments spatiaux, des contraintes liées à l'environnement spatial lui même, et de la nature des composés potentiellement présents dans les noyaux cométaires, la CPG apparaît comme la technique la plus adaptée à la détermination de la composition de ces noyaux. C'est elle qui sera utilisée, associée à un spectromètre de masse à temps de vol, pour constituer la principale expérience du module RoLand : COSAC.

Les études que j'ai menées au cours de ce travail de thèse sont dédiées à la conception de l'expérience COSAC, et plus particulièrement au développement de la partie du système chromatographique destiné à la caractérisation générale de la composition cométaire. Mon principal objectif a consisté à sélectionner les cinq colonnes chromatographiques affectées à cette tâche et à évaluer leurs performances dans les conditions d'analyse in situ :

- en veillant à caractériser au mieux la composition chimique du noyau cométaire. Pour cela, j'ai recensé les espèces potentiellement présentes dans le noyau et je les ai utilisés dans mes études.
- en considérant l'ensemble des contraintes instrumentales et environnementales appliquées à l'expérience (temps d'analyse, conditions de température et de pression...).



Afin d'être en mesure de comprendre les études expérimentales que j'ai menées pour atteindre cet objectif, et de pouvoir critiquer les choix que j'ai opérés lors du développement des colonnes chromatographiques, il est nécessaire que je rappelle les fondements théoriques et expérimentaux de la CPG et des techniques d'échantillonnage. C'est ce que je me propose de faire dans le chapitre suivant.

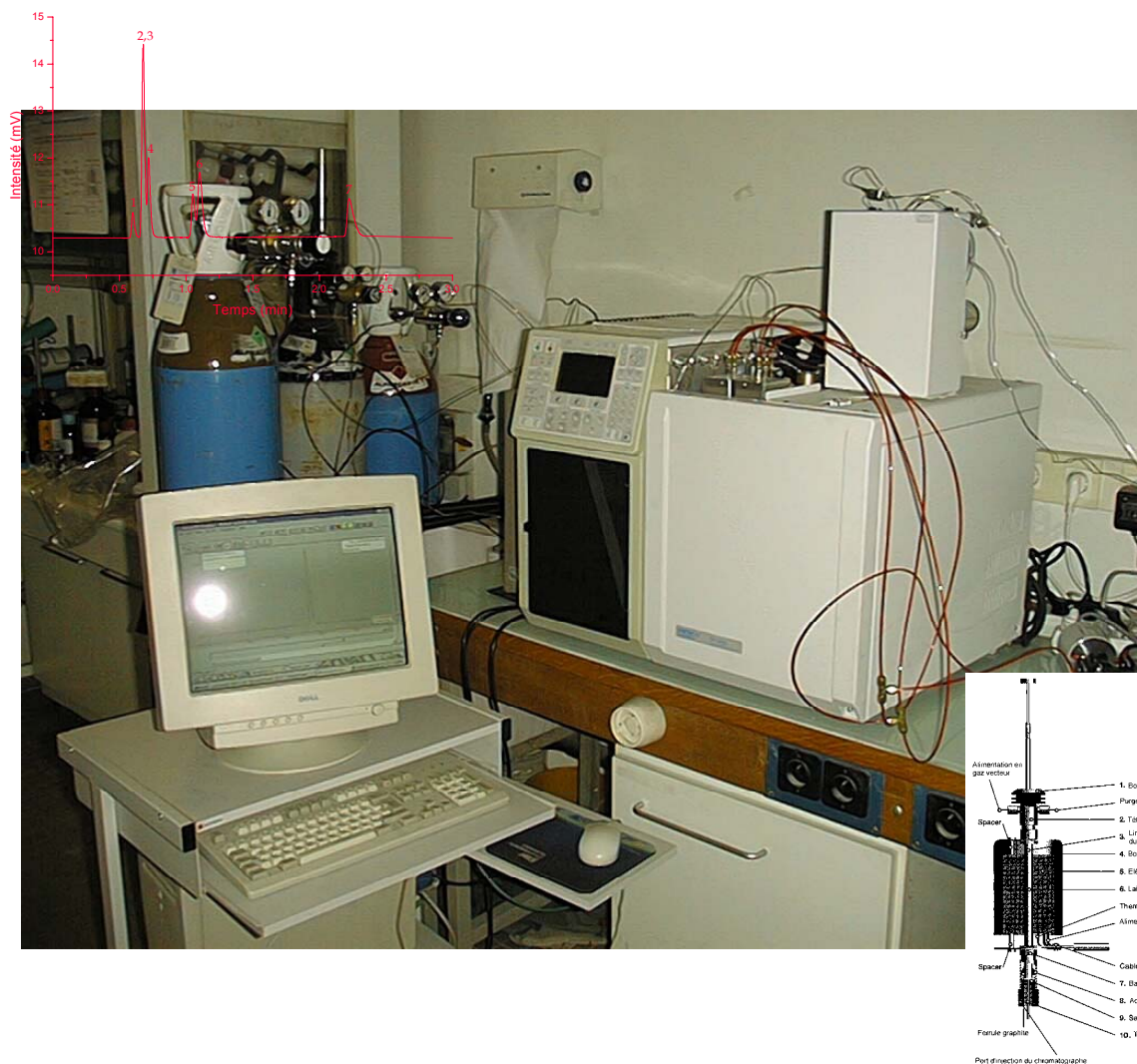
## Références relatives au chapitre II

- A'Hearn, M. F., Millis, R. L., Schleicher, D. G., Osip, D. J. et Birch, P. V. (1995), The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992., *Icarus* **118**, 223-270.
- Akapo, S. O., Dimandja, J.-M. D., Kojiro, D. R., Valentin, J. R. et Carle, G. C. (1999), Gas chromatography in space, *Journal of Chromatography* **843**, 147-162.
- Bar-Nun, A., Barucci, A., Bussoletti, E. et al., e. (1993), Rosetta comet rendezvous mission, ESA report SCI v93 p7,
- Barucci, M. A., Doressoundiram, A., Fulchignoni, M., Florczak, M., Lazzarin, M. et Angeli, C. (1998), Compositional type characterization of Rosetta asteroid candidates, *Planetary and Space Science* **46**, 75-82.
- Berezkin, V. G. (1998), Some aspects of the carrier gas role in capillary gas chromatography.
- Boehnhardt, H., Babion, J. et West, R. M. (1997), An optimized detection technique for faint moving objects on a star-rich background. A search for the nucleus of comet 46P/Wirtanen, *Astronomy and Astrophysics* **320**, 642-651.
- Boehnhardt, H., West, R. M., Babion, J., Rauer, H., Mottola, S. et Nathues, A. (1996), IAU Circ 6392,
- Capria, M. T., Capaccionni, F., Coradini, A., DeSanctis, M. C., Espinasse, S., Federico, C., Orosei, R. et Salomone, M. (1996), A P/Wirtanen evolution model, *Planetary and Space Science* **44**, 987-1000.
- Casares, A., Kholomeev, A., Mankov, N., Roll, R., Rosenbauer, H. et Wollnik, H. , Proc. 47th ASMS Conf. Dallas, Dallas (USA) **1999**.
- DeAlmeida, A. A., Singh, P. D. et Huebner, W. F. (1997), Water release rates, active areas, and minimum nuclear radius derived from visual magnitudes of comets-an application to comet 46P/Wirtanen, *Planetary and Space Science* **45**, 681-692.
- DeZeeuw, J., Vonk, N. et Heynsdijk, P. (1997), Increased temperature stability for styrene-divinylbenzene porous polymer-coated PLOT columns.,
- Doressoundiram, A., Weissman, P. R., Fulchignoni, M., Barucci, M. A., Bras, A. L., Colas, F., Lecacheux, J., Birlan, M., Lazzarin, M., Fornasier, S., Dotto, E., Barbieri, C., Sykes, M. V., Larson, S. et Hergenrother, C. (1999), 4979 Otawara: flyby target of the Rosetta mission, *Astronomy and Astrophysics* **352**, 697-702.
- Enzian, A., Klinger, J., Schwehm, G. et Weissman, P. R. (1999), Temperature and Gas Production Distributions on the Surface of a Spherical Model Comet Nucleus in the Orbit of 46P/Wirtanen, *Icarus* **138**, 74-84.
- Epifani, E., Colangeli, L., Fulle, M., Brucato, J. R., Bussoletti, E., DeSanctis, M. C., Mennella, V., Palomba, E., Palumbo, P. et Rotundi, A. (2001), ISOCAM imaging of comets 103P/Hartley 2 and 2P/Encke, *Icarus* **149**, 339-350.
- Farnham, T. L. et Schleicher, D. G. (1998), Narrowband photometric results for comet 46P/Wirtanen, *Astronomy and Astrophysics* **335**, L50-L55.
- Fink, U., Hicks, M. P., Fevig, R. A. et Collins, J. (1998), Spectroscopy of 46 P/Wirtanen during its 1997 apparition, *Astronomy and Astrophysics* **335**, L37-L45.
- Geiss, J. (1987), Composition measurements and the history of cometary matter, *Astronomy and Astrophysics* **187**, 859-866.
- Jorda, L. et Rickman, H. (1995), Comet P/Wirtanen, summary of observational data, *Planetary and Space Science* **43**, 575-579.
- Lamy, P. L., Toth, I., Jorda, L., Weaver, H. A. et A'Hearn, M. F. (1998), The nucleus and inner coma of comet 46 P/Wirtanen, *Astronomy and Astrophysics* **335**, L25-L29.
- Mueller, B. E. A. *Asteroids, Comets and Meteors*; Harris, A., Bowell, E., Eds.; Lunar and Planetary Institute: Houston (USA), 1992, pp 425-428.
- Niemann, H., Atreya, S., Bauer, S. J., Biemann, K., Block, B., Carignan, G., Donahue, T., Frost, L., Gautier, D., Harpold, D., Hunten, D., Israel, G., Lunine, J., Mauesberger, K., Owen, T., Raulin, F., Richards, J. et Way, S. (1997), The gas chromatograph mass spectrometer aboard Huygens, *ESA SP 1117*, 85-107.
- Raulin, F., Vanssay, E. D., Do, L. et Paillous, P. (1991), Gas chromatography in space, *LC-GC International* **5**, 22-31.

- Rickman, H. et Jorda, L. (1998), Comet 46P/Wirtanen, the target of the Rosetta mission, *Advances in Space Research* **21**, 1491-1504.
- Rosenbauer, H., Fuselier, S. A., Ghielmetti, A., Greenberg, J. M., Goesmann, F., Ulamec, S., Israel, G., Livi, S., MacDermott, J. A., Pillinger, C. T., Raulin, F., Roll, R. et Thiemann, W. (1999), The COSAC experiment on the lander of the ROSETTA mission., *Advances in Space Research* **23**, 333-340.
- Rosenbauer, H., Goesmann, F., Roll, R., Raulin, F., Sternberg, R., Szopa, C., Israel, G., Brun, J. F., Thiemann, W., Meierhenrich, U. et Wollnik, H. (In press), The COSAC experiment, *ESA-SP* **1165**.
- Rushneck, D. R., Diaz, A. V., Howarth, D. W., Rampacek, J., Olson, K. W., Dencker, W. D., Smith, P., McDavid, L., Tomassian, A., Harris, M., Bulota, K., Biemann, K., LaFleur, A. L., Biller, J. E. et Owen, T. (1978), Viking gas chromatograph-mass spectrometer, *Reviews in Scientific Instrumentation* **49**, 817-834.
- Sandra, P., Temmerman, I. et Verstappe, M. (1983), On the efficiency of thick film capillary columns, *Journal of High Resolution Chromatography* **6**, 501-504.
- Schulz, R. , EGS 2001, Nice (Fra.) **2001**.
- Schulz, R., Arpigny, C., Manfroid, J., Stuewe, J. A., Tozzi, G. P., Cremonese, G., Rembor, K. et Peschke, S. (1998), Spectral evolution of Rosetta target comet 46P/Wirtanen, *Astronomy and Astrophysics* **335**, L46-L49.
- Schulz, R. et Schwehm, G. (1996), 46/P Wirtanen : necessary observations in support of Rosetta, *Planetary and Space Science* **44**, 619-624.
- Schulz, R. et Schwehm, G. (1999), Coma composition and evolution of Rosetta target comet 46/P Wirtanen, *Space Science Review* **90**, 321-328.
- Schwehm, G. et Hechler, M. (1994), Rosetta. ESA's planetary cornerstone mission, *ESA Bulletin* , 7-18.
- Schwehm, G. et Schulz, R. (1999), Rosetta goes to comet Wirtanen, *Space Science Review* **90**, 313-319.
- Stern, S. A., Parker, J. W., Festou, M. C., A'Hearn, M. F., Feldman, P. D., Schwehm, G., Schulz, R., Bertaux, J.-L. et Slater, D. C. (1998), HST mid-ultraviolet spectroscopy of comet 46P/Wirtanen during its approach to perihelion in 1996-1997, *Astronomy and Astrophysics* **335**, L30-L36.
- Sternberg, R., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. *Encyclopedia of Separation Science*; Wilson, I. D., Adlard, E. R., Cooke, M., Poole, C. F., Eds.; Academic Press: London, 2000; Vol. 9, pp 4212-4220.
- Thiemann, W. H.-P. et Meierhenrich, U. (2001), ESA Mission ROSETTA Will Probe for Chirality of Cometary Amino Acids, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **31**, 199-210.
- Thiemann, W. H.-P., Rosenbauer, H. et Meierhenrich, U. (Sous presse), Conception of the "chirality experiment" on ESA's mission Rosetta to comet 46P/Wirtanen, *Advances in Space Research* .
- Verdant, M. et Schwehm, G. H. (1998), The international Rosetta mission,
- Whipple, F. L. (1999), Oort-cloud and Kuiper-belt comets, *Planetary and Space Science* **48**, 1011-1019.
- Wirtanen, A. C. (1948), IAU Circ. 1132.
- Wollnik, H. et Przewolka, M. (1990), *Int. J. Mass Spectr. and Ion Proc.* **96**, 267.
- Wright, I. P. et Pillinger, C. T. (1998), Modulus--an experiment to measure precise stable isotope ratios on cometary materials, *Advances in Space Research* **21**, 1537-1545.
- Yabumoto, K. et Vandenheuvel, W. J. A. (1977), Optimization of operating parameters for glass column gas chromatography, *Journal of Chromatography* **140**, 197-207.

# Chapitre III.

## Méthodes analytiques et approche expérimentale



### III.1. La chromatographie en phase gazeuse\*

#### III.1.1. Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse chimique par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou pouvant être vaporisés. Le mélange gazeux contenant les composés à séparer (figure III.1.) est entraîné par un gaz dit "vecteur", à l'intérieur d'un tube (la colonne chromatographique) dans lequel est contenu un agent séparateur (la phase stationnaire). Ce dernier retient de manière plus ou moins importante les composés présents dans le mélange, en fonction de leur nature et de leurs propriétés physico-chimiques. Le gaz vecteur est également appelé phase mobile, et les composés du mélange introduits dans la colonne sont appelés solutés.

La nature de la phase stationnaire détermine le type de la séparation. Dans le cas d'une phase solide, la séparation est effectuée par différence de physisorption des constituants du mélange (chromatographie gaz-solide). Dans le cas de phases liquides (chromatographie gaz-liquide), c'est la différence d'équilibre thermodynamique de dissolution entre la phase stationnaire et le gaz vecteur qui permet d'opérer la séparation. Il existe aussi des séparations qui combinent les deux types de séparation (chromatographie gaz-solide-liquide). La différence de rétention des composés permet qu'ils soient séparés à la sortie de la colonne. Leur sortie peut alors être observée à l'aide de différents systèmes de détection. L'enregistrement du signal du détecteur depuis l'injection jusqu'à la sortie de l'ensemble des constituants du mélange permet de caractériser et d'identifier les composés par des grandeurs chromatographiques. La courbe résultant de l'enregistrement de ce signal est appelée chromatogramme.

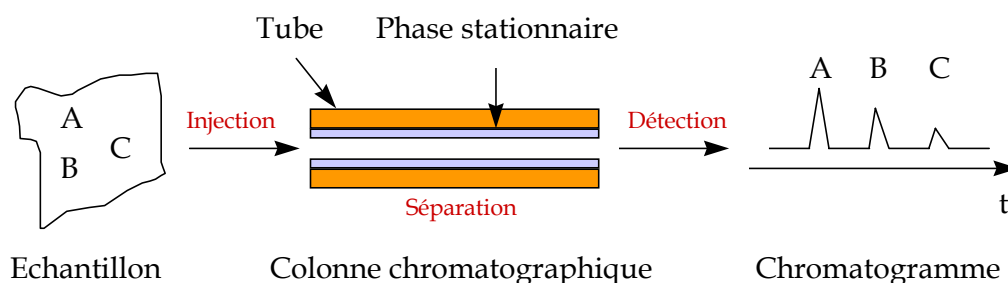


Figure III.1.: Principe de fonctionnement de la CPG.

#### III.1.2. Aspect expérimental

La séparation s'effectue à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse qui est composé de trois parties principales (figure III.1.) :

- **le système d'injection** de l'échantillon dans la colonne. Les plus couramment utilisés sont les injecteurs pour introduction avec seringue, principalement pour l'analyse de mélanges liquides, et les vannes électro-pneumatiques, qui sont dédiées à l'introduction de gaz. Ces deux modes d'injection ont été utilisés pour effectuer le travail expérimental présenté, mais l'introduction in situ s'effectuera avec un système de vannes.
- le cœur du chromatographe est **la colonne chromatographique** où a lieu la séparation. Elle se présente sous la forme d'un tube de dimensions (longueur, diamètre) variables dont la nature du revêtement externe peut varier. C'est sur la sélection des colonnes qu'a porté la plus grande partie de mon travail.

\*: une partie importante des données présentées sont issues de la référence (Tranchant et al., 1995).

- **le système de détection** des composés en sortie de colonne. Il existe de nombreux types de détecteurs qui peuvent être employés en CPG. J'ai pour ma part utilisé des détecteurs universels (détecteur à conductibilité thermiques (DCT), détecteurs à ionisation de flamme (DIF), spectromètre de masse (SM)) même si seuls des DCT seront présents dans le système chromatographique de COSAC.

En plus de ces organes essentiels, il est nécessaire d'ajouter des éléments annexes mais tout aussi importants pour l'interprétation des chromatogrammes. Comme nous le verrons par la suite, la rétention chromatographique dépend de différents paramètres dont la température et la vitesse du gaz vecteur à l'intérieur de la colonne chromatographique. Par conséquent, il est nécessaire que la température soit parfaitement contrôlée. A cette fin, **les colonnes sont installées dans un thermostat à bain d'air, ou four, qui permet de maintenir la température constante, ou de la faire varier de manière contrôlée au cours du temps** (programmation de température). Il en va de même pour les injecteurs et détecteurs dont les performances varient avec la température. En ce qui concerne la vitesse du gaz vecteur, un régulateur de pression ou de débit est utilisé pour la contrôler. Le signal du détecteur doit être sauvegardé afin de pouvoir être interprété. Il est donc nécessaire de posséder un système d'enregistrement et de traitement des données, ceux-ci étant aujourd'hui informatisés. Enfin, la nature du gaz vecteur est un élément important pour la qualité de la séparation et de l'analyse, notamment parce qu'elle influe sur l'efficacité et la durée de l'analyse. C'est pourquoi on utilise généralement un gaz insoluble dont le point de condensation est très bas (He, H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>) pour qu'il conserve sa forme gazeuse dans les conditions d'analyse chromatographiques. Dans le cadre de mes études, c'est principalement l'He qui a été employé, celui-ci étant le gaz vecteur de l'expérience COSAC.

### III.1.3. Eléments de théorie

#### ★ Généralités

Afin de mieux comprendre la chromatographie en phase gazeuse, il est nécessaire de rentrer dans des considérations théoriques qui permettent de décrire les processus qui seront observés et discutés dans les chapitres présentant les résultats.

Pour opérer une séparation chromatographique, on utilise **deux types de propriétés** : les propriétés **thermodynamiques** et les propriétés **cinétiques** du mécanisme de la séparation. Les premières sont liées à la nature des interactions entre les espèces à séparer et la phase stationnaire utilisée (différentes forces entrent en jeu) et fixent la rétention et l'ordre d'élution des solutés (et donc la différence de temps de rétention entre les solutés). **Il est donc possible d'améliorer la séparation** de deux composés en modifiant la **thermodynamique** d'échange **par un changement de phase stationnaire**. Les propriétés cinétiques sont quant à elles liées à la vitesse d'échange entre la phase stationnaire et la phase mobile qui définit l'efficacité (largeur des pics) de la colonne. Il est donc également possible d'améliorer la séparation chromatographique en modifiant la **cinétique** d'interaction **par un changement de conditions opératoires ou des caractéristiques de la colonne**. Ces théories permettent alors de déterminer les conditions optimales pour obtenir une séparation efficace, et de choisir les paramètres expérimentaux conduisant à une meilleure séparation de mélanges complexes. Ce sont ces théories que nous avons utilisées pour définir le système chromatographique de l'expérience COSAC.

#### ★ Grandeurs expérimentales

Afin de décrire et comprendre la chromatographie en phase gazeuse, des grandeurs fondamentales directement mesurables sur le chromatogramme et liées à la thermodynamique et la cinétique d'interaction entre le soluté et la colonne chromatographique (figure III.2.) sont utilisées :

- le **temps de rétention du composé** noté  $t_R$  correspond au temps que met un composé à parcourir la colonne à partir de son introduction dans la colonne. Il **permet l'identification des composés élués par la colonne**. Une valeur particulière de ce temps est le temps du composé non retenu qui permet de déduire la vitesse moyenne du gaz vecteur à travers la colonne. Il est noté  $t_M$  (temps mort) ou  $t_0$ .
- la largeur du pic  $w$  ou sa largeur à mi-hauteur  $l$  qui sont respectivement la largeur du pic mesurée à la ligne de base et la largeur du pic mesurée à la médiane entre la ligne de base et le sommet du pic.
- la hauteur du pic  $h$  qui est la distance entre la ligne de base et le sommet du pic.
- la surface du pic  $A$  qui est mesurée entre la ligne de base et la fonction décrivant le pic chromatographique. En régime de détection linéaire, elle est proportionnelle à la quantité de soluté injectée.

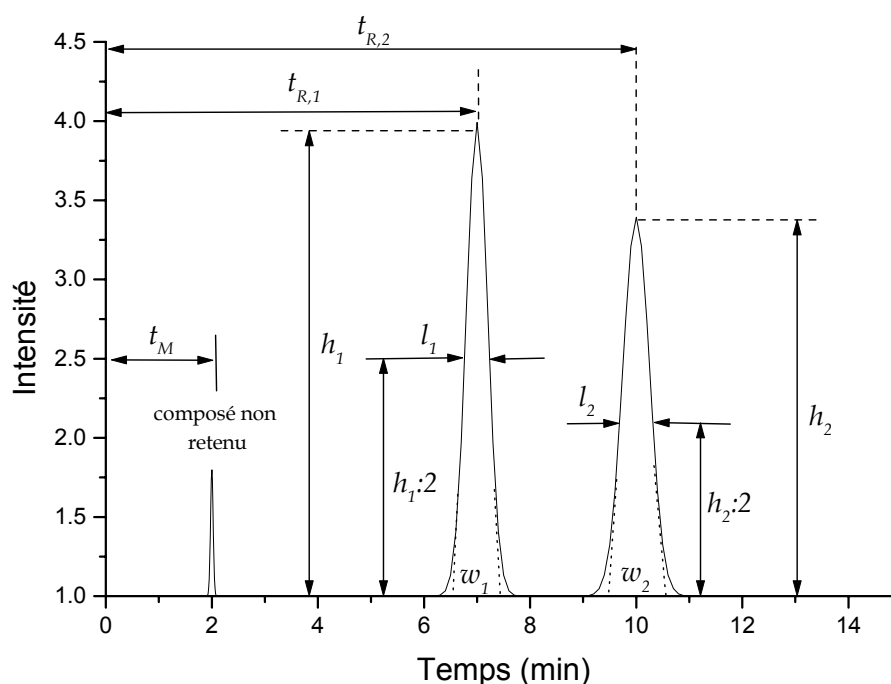


Figure III.2. : Représentation des principales grandeurs utilisées en CPG.

### III.1.3.a. Grandeurs thermodynamiques

L'approche thermodynamique s'appuie sur le partage du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile qui est matérialisé par le coefficient de partage du soluté noté  $K$  :

$$K = \frac{X_L}{X_G} \quad (3.1.)$$

avec  $X_L$  et  $X_G$  les fractions molaires du soluté respectivement dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. Mais la grandeur qui caractérise le plus facilement l'aspect thermodynamique de l'analyse est le **temps de rétention du composé**. Cette grandeur dépend de la nature du soluté et de la phase stationnaire, du débit de gaz vecteur, de la quantité de phase stationnaire, de la température de la colonne et, d'un point de vue pratique, de la quantité de volumes morts dans le système. En revanche, ni la nature et l'abondance des autres constituants dans l'échantillon, ni la nature du gaz vecteur et la quantité de composé injecté ne doivent modifier le temps de rétention. Cependant, cette grandeur absolue ( $t_R$ ) possède le désavantage d'être difficilement reproductible entre deux

colonnes censées être identiques et n'a pas de véritable signification théorique. C'est pourquoi on utilise plutôt le **facteur de capacité  $k'$** . C'est une **grandeur relative qui est indépendante de la quantité de phase stationnaire dans la colonne, des caractéristiques de la colonne, du débit de gaz vecteur, de la nature du gaz vecteur, de la pression de gaz vecteur, de la quantité de soluté injecté et de la présence d'autres solutés. En revanche, il varie de manière importante avec la température** de la colonne et la nature du couple soluté/phase stationnaire. Son expression est :

$$k' = \frac{t'_R}{t_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (3.2.)$$

avec  $t'_R$  le temps de rétention réduit.  $k'$  représente donc le temps passé par le soluté dans la phase stationnaire par rapport à celui passé dans la phase mobile et il est directement lié à la constante de partition  $K$  par la relation :

$$K = k' \frac{V_G}{V_L} \quad (3.3.)$$

avec  $V_G$  le volume gazeux de la colonne et  $V_L$  le volume de la phase stationnaire. L'utilisation des grandeurs  $V_G$  et  $V_L$  a également amené les chromatographistes à utiliser les volumes de rétention comme grandeurs chromatographiques (annexe 2). Cependant, le principal résultat obtenu par le développement de la théorie de la thermodynamique porte sur la détermination du lien direct entre la rétention chromatographique et la thermodynamique de l'échange. Pour une phase stationnaire donnée, ce lien s'exprime sous la forme de la relation suivante :

$$\ln(k') = -\frac{\Delta H}{RT} + Cte \quad (3.4.)$$

avec  $\Delta H$  l'enthalpie de dissolution ou d'adsorption du soluté dans la phase stationnaire, en fonction de la nature de cette dernière. L'enthalpie étant constante, cette expression montre que la variation de  $k'$  ne dépend donc que de la température de la colonne.

### III.1.3.b. Grandeurs cinétiques

#### ★ Grandeurs définissant l'efficacité

La forme d'un pic est déterminée par la distribution statistique des temps de transit des molécules à travers la colonne. Cette distribution est caractérisée par une moyenne ( $t_R$ ) et par une variance ( $\sigma^2$ ) qui est liée à l'étalement des arrivées des molécules à la sortie de la colonne. La variance de la distribution dépend de plusieurs facteurs qui s'additionnent :  $\sigma^2 = \sum_i \sigma_i^2$ .

La grandeur standard qui permet de mesurer l'efficacité est le nombre de plateaux théoriques ( $N$ ) qui s'exprime de la manière suivante :

$$N = \left( \frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (3.5.)$$

C'est une mesure relative de la finesse des pics qui a été inventée lors d'une comparaison entre une colonne chromatographique et une colonne de distillation à plateaux. Elle dépend de la nature de la colonne, de la fabrication et du mode d'utilisation de la colonne. En pratique, les pics chromatographiques en chromatographie idéale ont une forme quasi-gaussienne. On calcule donc  $N$  à l'aide des relations suivantes :

$$N = \left( \frac{t_R}{\omega} \right)^2 = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{l} \right)^2 \quad (3.6.)$$

La seconde écriture est la plus utilisée en raison des imprécisions qui peuvent intervenir dans le tracé des tangentes d'inflexion du pic, nécessaires pour déterminer la largeur du pic à la base (figure III.2.). On utilise également cette formule dans le cas où le pic est de forme



non gaussienne afin de pouvoir effectuer des comparaisons directes. Une seconde grandeur, autant utilisée que la précédente pour définir l'efficacité est la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) :

$$H = \frac{L}{N} \quad (3.7.)$$

avec  $L$  la longueur de la colonne. Cette grandeur ne dépend pas de la longueur de la colonne, et elle est utilisée pour évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique d'échange entre la phase stationnaire et la phase mobile.

★ Lois d'évolution de l'efficacité

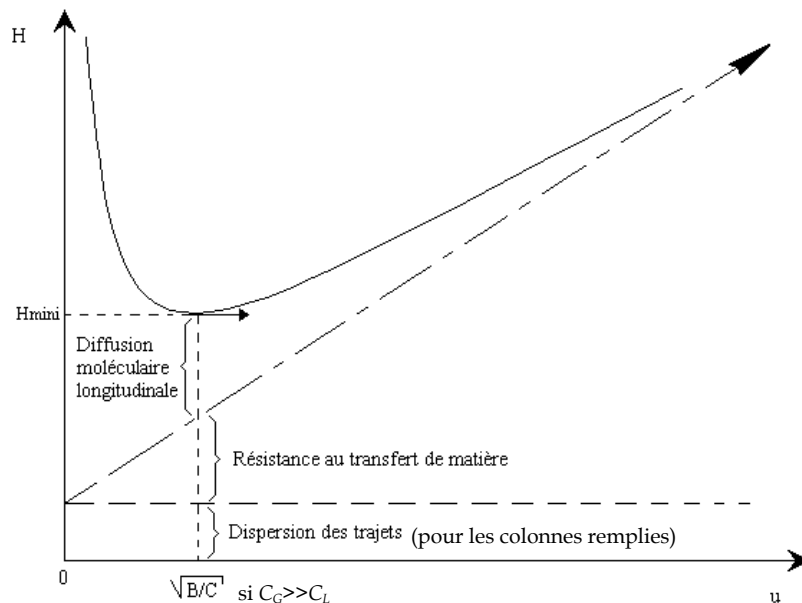
La principale manière de modifier cette cinétique est de changer la célérité du gaz vecteur. La première théorie permettant d'évaluer l'influence de cette vitesse sur l'efficacité des colonnes capillaires a été décrite par Golay (Golay, 1958) à partir de l'équation de Van Deemter décrivant ce même comportement pour les colonnes remplies (VanDeemter et al., 1956) :

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_G \cdot \bar{u} + C_L \cdot \bar{u} \quad (3.8.)$$

avec  $\bar{u}$  la vitesse moyenne du gaz vecteur,  $B$  la constante de diffusion du soluté dans la phase mobile,  $C_G$  et  $C_L$  les constantes de transfert de matière respectivement dans la phase mobile et dans la phase stationnaire. La valeur des constantes est donnée par les relations suivantes :

$$B = 2D_G \quad C_G = \frac{r_c^2}{D_G} \frac{1 + 6k' + 11k'^2}{24(1 + k')^2} \quad C_L = \frac{d_f^2}{D_L} \frac{2k'}{3(1 + k')^2}$$

avec  $r_c$  le rayon interne de la colonne,  $D_G$  le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le gaz porteur (radiale),  $D_L$  le coefficient de diffusion moléculaire du soluté en phase liquide et  $d_f$  l'épaisseur du film de phase stationnaire.  $H$  peut être considéré comme la longueur de colonne nécessaire pour opérer l'équilibre du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire. La courbe décrivant ce type d'équation est représentée sur la figure III.3. sur laquelle sont également représentées les contributions des différents termes de l'équation de Golay. On remarque sur cette courbe l'existence d'un minimum qui correspond donc à une efficacité maximale de la colonne, obtenue pour une vitesse de gaz vecteur dite optimale.



**Figure III.3. :** Exemple de courbe représentative de l'évolution de la HEPT avec la vitesse de gaz vecteur et ses contributions.

Il peut également être souligné que ces courbes sont spécifiques du facteur de rétention des composés. C'est pourquoi leur forme varie avec la nature du soluté et qu'il est parfois difficile de trouver une vitesse optimale commune à l'ensemble des solutés présents dans un mélange.

Si l'on veut mettre en évidence les effets qui proviennent uniquement de la phase stationnaire, il faut tenir compte du gradient de pression qui existe à l'intérieur de la colonne, dû à la compressibilité du gaz vecteur. A cette fin, outre le coefficient de James-Martin ( $j$ ) introduit en 1952 (James et Martin, 1952), Giddings (Giddings, 1964), a introduit en 1964 le terme correctif  $f$  qui permet de tenir compte de cette compressibilité avec :

$$f = \frac{9(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{8(P^3 - 1)^2} = \frac{3(P^4 - 1)}{4(P^3 - 1)} j.$$

L'équation de Golay s'écrit alors :

$$H = \left[ \frac{B}{u_o} + C_G \cdot u_o \right] \cdot f + j \cdot C_L \cdot u_o \quad (3.9.)$$

avec  $\bar{u} = ju_o$ . Il est préférable d'utiliser la vitesse en sortie de colonne car  $D_G$  dépend de la pression du gaz. Or, en sortie de colonne, il est aisé de mesurer la pression du gaz qui est la plupart du temps la pression atmosphérique, facilitant ainsi la détermination de  $D_G$ .

En chromatographie gaz-solide, la théorie est la même excepté que le terme  $C_L$  est remplacé par un terme  $C_k$  (kinetic) caractéristique de la cinétique d'adsorption/désorption et qui s'exprime de la manière suivante :

$$C_k = \frac{2k'}{(1 + k')^2} \frac{1}{k_2}$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de désorption du soluté et  $1/k_2$  est le temps de désorption moyen.

Enfin, Gaspar (Gaspar et al., 1978) a également mis en évidence une contribution provenant de l'appareillage (volumes morts, constantes de temps) à l'efficacité des colonnes capillaires. Cette contribution se traduit par l'ajout d'un terme supplémentaire à l'équation de Golay :

$$H = \frac{B}{u} + C_G \cdot \bar{u} + C_L \cdot \bar{u} + D \cdot \bar{u}^2 \quad (3.10.).$$

avec  $D$  la constante d'appareillage.

Pour être exhaustif, il peut être souligné que Bemgard (Bemgard et al., 1989) a prouvé l'existence d'une contribution à l'efficacité liée à la résistance (adsorption) interfaciale entre la phase mobile et la phase stationnaire liquide au cours du transfert de matière entre les deux phases. Cependant, cette action est difficile à mettre en évidence compte tenu que la détermination de sa valeur nécessite de connaître celle du coefficient de diffusion du soluté dans la phase stationnaire. C'est pourquoi elle est généralement négligée et incluse au coefficient de transfert de matière en phase liquide dans les études menées sur l'efficacité des colonnes, en dépit du fait qu'elle peut être loin d'être négligeable, notamment avec l'utilisation de films de phase stationnaires fins.

### III.1.3.c. Caractérisation du pouvoir de séparation

Afin de caractériser la séparation entre deux pics consécutifs (appelés 1 et 2, 1 étant le plus retenu), on utilise deux grandeurs qui permettent de quantifier cette séparation. La première est la rétention relative  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{k'_1}{k'_2} \quad (3.11.)$$

elle dépend de la phase stationnaire et de la température.

La seconde et la plus utilisée est cependant **la résolution (R)** qui est définie de la manière suivante :

$$R = 2 \frac{t_{R,1} - t_{R,2}}{w_1 + w_2} \quad (3.12.)$$

D'après cette formule, la séparation à la ligne de base est opérée lorsque  $R > 1,5$ , une résolution de 1 correspond à une séparation de 90%, alors que les pics sont totalement coélus (superposés) pour une valeur de  $R$  nulle. **C'est cette grandeur que nous utiliserons pour quantifier la qualité de la séparation opérée par les colonnes étudiées.**

Grâce à ces grandeurs, il est possible d'estimer l'efficacité nécessaire à la séparation d'un couple de composés proches (annexe 2). Toutefois, ces théories ne sont plus applicables lorsqu'un grand nombre de composés sont élués sur une plage de temps de rétention importante. C'est pourquoi elles n'ont pas été employées au cours de ce travail.

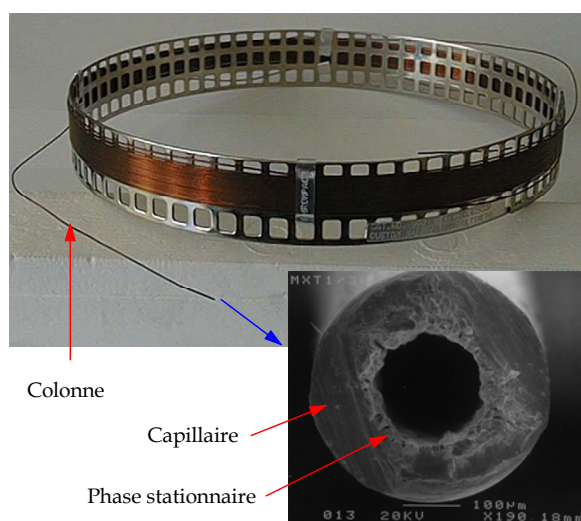
Pour conclure, il est nécessaire de souligner que l'ensemble des grandeurs et des théories évoquées dans ce chapitre ne sont valables que dans l'hypothèse où le gaz vecteur est considéré comme parfait (idéalité) et que les concentrations des solutés dans les phases liquides et gazeuses sont proportionnelles (linéarité). Si ces conditions ne sont pas respectées, on se trouve dans le domaine de la chromatographie non linéaire dans laquelle les pics chromatographiques n'ont pas une forme gaussienne et pour laquelle les théories deviennent beaucoup plus complexes. Dans le cadre des études présentées dans cette thèse, nous aurons à faire à la chromatographie linéaire dans la majorité des cas.

### III.1.4. La colonne chromatographique

#### ★ Types de colonnes

Comme nous l'avons vu précédemment, la colonne chromatographique constitue le cœur du système chromatographique parce que c'est le lieu de la séparation des solutés. Il existe deux grandes catégories de colonnes :

- **les colonnes dites "remplies"** qui sont constituées d'un tube à l'intérieur duquel sont introduites des particules d'adsorbants ou des particules imprégnées d'une phase stationnaire
- **les colonnes capillaires** composées d'un tube sur la paroi interne duquel est directement déposée la phase stationnaire (figure III.4.). Ces phases sont soit une phase liquide, on parle alors de colonnes de type WCOT (Wall Coated Open Tubular), soit un adsorbant, on parle alors de colonne PLOT (Porous Layer Open Tubular), soit enfin des particules imprégnées de film liquide, on parle alors de colonnes SCOT (Support Coated Open Tubular) (figure III.5.). Il est également communément fait une distinction entre les colonnes capillaires ayant des diamètres internes supérieurs à 0,53 mm (dites "wide bore" ou "mega bore"), les colonnes classiques ( $0,15 \text{ mm} < \text{D.I.} < 0,53 \text{ mm}$ ), et les colonnes dont le diamètre interne ne dépasse pas 0,10 mm (dites "narrow bore"). Aujourd'hui, les colonnes de type SCOT ne sont plus utilisées compte tenu de l'efficacité des techniques de dépôt et de greffage des phases stationnaires directement sur la paroi des tubes.



**Figure III.4. :** Photo d'une colonne capillaire et de son extrémité (par microscopie électronique à balayage).

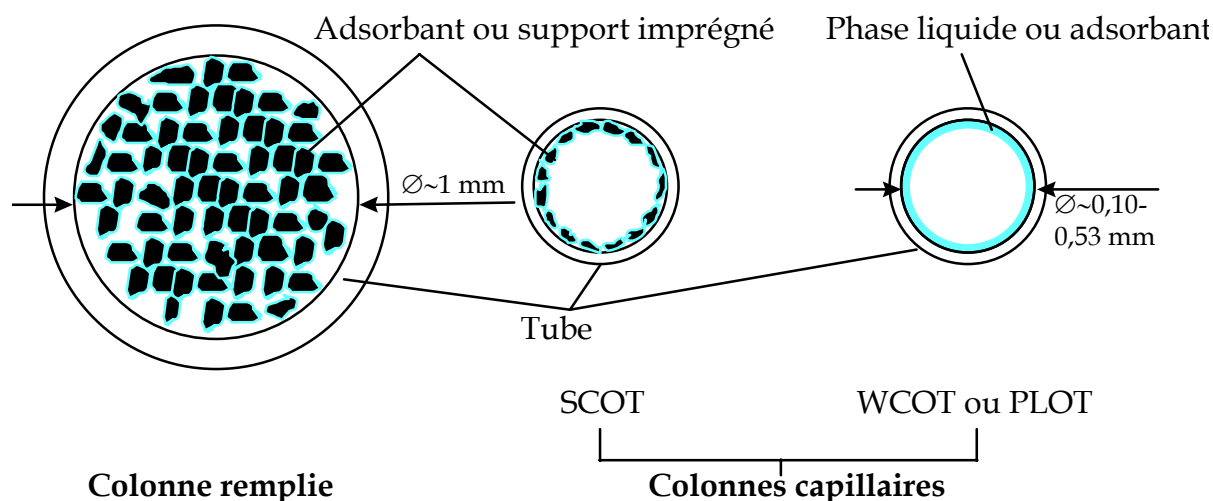


Figure III.5. : Représentation en coupe des trois types de colonnes de CPG.

#### ★ Les colonnes remplies

Il en existe une grande diversité puisque ces colonnes peuvent être remplies avec n'importe quel type d'adsorbant ou de support. Elles permettent de mélanger facilement différents types d'adsorbants, multipliant ainsi les possibilités de modifier la rétention des colonnes. Leur usage est toujours répandu bien qu'il tend à diminuer au bénéfice des colonnes capillaires et ce, principalement pour des raisons d'efficacité et de durée d'analyse. En effet, **les colonnes capillaires sont beaucoup plus efficaces que les colonnes remplies** (figure III.6.) **et permettent une analyse plus rapide dans les mêmes conditions opératoires** (Ettre, 1968 ; Ettre, 1984 ; Ettre et March, 1974). Les propriétés des colonnes capillaires autorisent également l'utilisation de colonnes plus longues que les colonnes remplies, et leurs courbes d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse de gaz vecteur sont plus plates. Ceci est intéressant en vue de la séparation de mélanges complexes de composés dont la nature n'est pas bien connue et également pour la limitation de la durée d'analyse des échantillons. De plus, la consommation de gaz vecteur nécessaire à la séparation est beaucoup moins importante avec les colonnes capillaires, permettant ainsi une économie de gaz. Enfin, la manipulation des colonnes capillaires est plus aisée que celle des colonnes remplies. Les colonnes remplies ne seront donc pas abordées plus en avant car **j'ai sélectionné des**

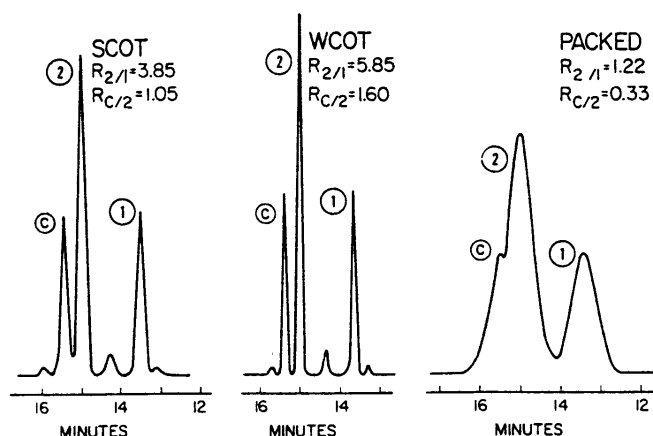


Figure III.6. : Comparaison de la séparation de composés sur des colonnes similaires avec des temps de rétention identiques pour les deux composés.

Pic : 1=Méthyl stéarate, 2=Méthyl oléate, c= inconnu. (adapté de (Rooney et al., 1979))

**colonnes de type capillaire en raison de leurs qualités analytiques** qui sont compatibles avec les contraintes instrumentales, contrairement à celles des colonnes remplies. La seule véritable utilité des colonnes remplies à l'heure actuelle est le traitement de grandes quantités d'échantillon que les colonnes capillaires ne peuvent accepter sans être surchargées (Ghijsen et Poppe, 1988).

#### ★ Les colonnes capillaires

La longueur de la colonne capillaire, son diamètre interne et la quantité de phase stationnaire qu'elle contient sont les paramètres de la colonne qui contrôlent la séparation chromatographique. La quantité de phase stationnaire, est la plupart du temps, représentée par l'épaisseur du film déposé sur la paroi interne de la colonne. Le rapport de phase ( $\beta$ ) est également employé car il permet de facilement comparer la rétention d'un composé avec la même phase stationnaire utilisée sous forme de deux colonnes capillaires ayant des caractéristiques différentes. Il s'exprime sous la forme suivante :

$$\beta = \frac{L \cdot \pi \cdot (r^2 - (r - d_f)^2)}{L \cdot \pi \cdot r^2} = \frac{2d_f - \frac{d_f^2}{r}}{r} \xrightarrow{r \gg d_f} \frac{2d_f}{r} \quad (3.13.).$$

On voit que dans la majorité des cas ( $r \gg d_f$ ), le rapport de phase pour les colonnes capillaires est proportionnel à l'épaisseur du film et inversement proportionnel au rayon de la colonne. De plus, plus la valeur de  $\beta$  est élevée, et plus le composé est retenu par la colonne.

Compte tenu des faibles diamètres de tube qui sont nécessaires à la fabrication des colonnes capillaires, leur revêtement externe peut être fait de verre, d'acier inoxydable ou de polyimide (polymère organique) dont l'utilisation s'est très rapidement développée après son apparition (Dandeneau et Zerenner, 1979). L'acier et les polyimides sont les revêtements les plus répandus à l'heure actuelle, parce qu'ils sont résistants aux manipulations et à la température. Cependant, comparées aux colonnes en polyimide, les colonnes métalliques possèdent l'avantage de pouvoir être utilisées à des températures très élevées (Takayama et al., 1988 ; Zou et al., 1993), les polyimides les plus résistants étant connus pour se désagréger à des températures supérieures à environ 350°C (Pereira et Neto, 2000). Les colonnes métalliques peuvent donc soutenir le passage de composés de point d'ébullition élevé et les éluer dans des durées raisonnables.

Quel que soit le revêtement des colonnes chromatographiques, celui-ci présente des sites actifs qui peuvent perturber l'analyse chromatographique en adsorbant de manière temporaire ou irréversible les composés analysés, et plus particulièrement les composés polaires. Par conséquent, il est nécessaire de masquer les sites actifs des colonnes afin de s'épargner ces effets indésirables. On peut souligner qu'en plus du phénomène d'adsorption, les métaux ont une activité catalytique qui peut mener à une transformation des solutés dans la colonne, ce qui rend l'utilisation des colonnes métalliques encore plus critique. Cependant, celles-ci peuvent être utilisées grâce aux procédés de désactivation de la paroi interne du tube, qui est un procédé employé pour masquer les effets d'adsorption de n'importe quelle surface. Ces procédés sont tous similaires et consistent à déposer des couches multiples d'agents désactivants sur la paroi interne du tube, le tout étant recouvert d'une couche plus épaisse de silice fondue (Watanabe et al., 2000 ; Zou et al., 1993). Le dépôt direct d'une couche de silice fondue a également été testé. Cependant, les résultats ont montré que ces colonnes sont sensibles à l'enroulement qui semble exposer des parties de la paroi interne métallique directement aux solutés, ayant pour conséquence une adsorption importante des composés polaires dans la colonne (Watanabe et al., 1992).

La présence de silice à la surface de la couche de désactivation participe à la fois à cette désactivation, mais permet également de servir de support aux phases stationnaires qui sont soit déposées, soit "greffées" chimiquement à la silice. Ce greffage n'a pas d'influence significative sur la sélectivité de la phase stationnaire même s'il peut en modifier très

légèrement la polarité (Juutilainen et Enqvist, 1983 ; Matisova et Kuran, 1990). En contrepartie, il permet d'améliorer de manière significative la résistance mécanique de la phase stationnaire, augmentant la température maximale d'utilisation de ces phases, et réduisant le "bleeding" de la colonne (perte de phase stationnaire). Pour les mêmes raisons, des procédés de réticulation (augmentation de la densité des liaisons chimiques dans la phase stationnaire) ont été développés et sont aujourd'hui utilisés dans la conception des colonnes chromatographiques. La grande majorité des colonnes capillaires commerciales possèdent à l'heure actuelle des phases stationnaires greffées et réticulées. Seules les colonnes de type PLOT ne bénéficient pas toutes de ces procédés, même si de nouvelles technologies de greffage ont émergé ces dernières années (DeZeeuw et al., 1998a ; DeZeeuw et al., 1998b).

### ★ Les phases stationnaires

Les phases stationnaires constituent la composante la plus importante de la colonne chromatographique car c'est d'elles dont dépend la sélectivité de la colonne. Ces phases sont nombreuses et se répartissent en deux groupes :

- **les phases solides**, qui procèdent à la séparation des composés par différence de physisorption.
- **les phases liquides**, qui permettent la séparation des composés par différence de dissolution dans la phase stationnaire.

Les phases stationnaires solides sont essentiellement des tamis moléculaires carbonés, les oxydes métalliques, les tamis moléculaires de type zéolite et les polymères poreux. Ces phases ont des propriétés de rétention importantes qui les destinent plutôt à la séparation des composés organiques et inorganiques volatils légers. Les phases stationnaires liquides sont quant à elles principalement composées de chaînes de siloxane (Si-O), le silicium accueillant différents types de groupements (appelés substituants) qui vont interagir de manière différente avec un soluté en fonction de leur nature. Ces phases stationnaires sont devenues populaires en raison de la grande stabilité des chaînes de siloxanes qui rendent ces phases robustes. Seule la phase à base de polyéthylène glycol ne contient pas de siloxane. Elle a été conservée en raison de sa polarité qui ne peut être reproduite à partir du siloxane. Les principales phases commerciales sont présentées et classées en fonction de leur polarité sur la figure III.7. et une description plus approfondie des phases stationnaires étudiées sera faite dans le prochain chapitre.

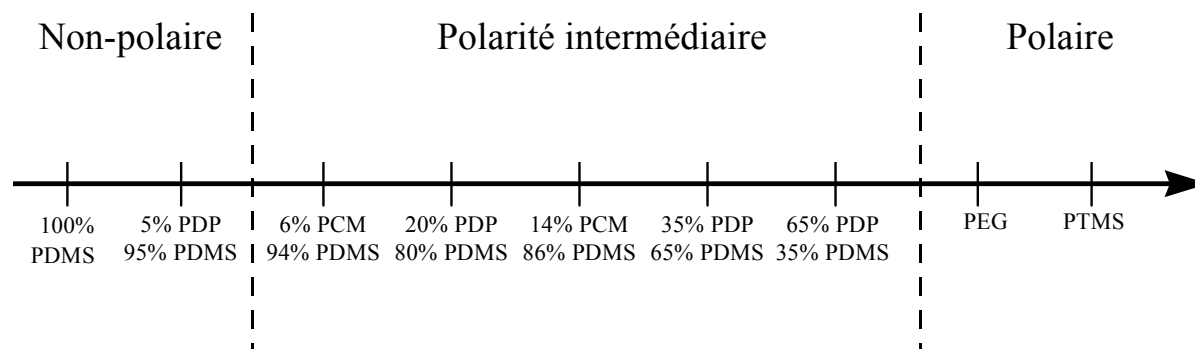


Figure III.7. : Echelle de polarité (non linéaire) des phases stationnaires liquides les plus employées.  
 Acronymes : PDMS=polydiméthylsiloxane, PDP=polydiphényl, PCM=polycyanopropyl méthyl, PEG=polyéthylèneglycol, PTMS=polytrifluoropropylméthylsiloxane.

## III.2. Les techniques préparatoires

L'objectif de ce chapitre n'est pas de donner une description de ces techniques aussi exhaustive que celle de la CPG, mais juste d'en rappeler le principe et l'utilité. L'objectif principal de leur utilisation est d'évaluer l'influence de leur couplage avec le système chromatographique développé au cours de ce travail.

### III.2.1. La pyrolyse

La pyrolyse analytique est un outil qui permet de vaporiser les espèces non volatiles en dégradant leur structure pour créer des espèces qui sont elles volatiles. L'intérêt de cette technique réside dans sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité de la coupler à la CPG ou à la spectrométrie IR. C'est pour cette raison qu'elle a été et est toujours utilisée en chromatographie spatiale. Cependant, il est parfois difficile d'identifier les composés parents des espèces détectées par la CPG. En effet, la dégradation de la molécule mère génère de nombreux fragments qu'il peut être difficile de lui attribuer dans un mélange complexe (figure III.8.). Ceci est d'autant plus vrai que les produits de dégradations et leur abondance peuvent dépendre des conditions de la pyrolyse, et qu'ils peuvent eux même être dégradés, générant ainsi des composés secondaires.

Il existe deux types de pyrolyse :

- **la pyrolyse à mode continu** dans laquelle la chaleur appliquée par la source l'est de façon continue. Les pyrolyseurs correspondants sont des micro réacteurs et des fours. Avec ces pyrolyseurs, l'échantillon est introduit en quantité relativement importante (de l'ordre du milligramme). Il est généralement poussé ou déposé dans la zone de chauffage. Ce type de pyrolyse se réalise relativement lentement (20 à 50 sec), de façon moyennement reproductible du point de vue quantitatif, avec la possibilité de formation de produits secondaires de pyrolyse. C'est ce type de pyrolyse qui est néanmoins utilisé dans le domaine spatial compte tenu de la simplicité des systèmes (fours) qui permettent de la mettre en œuvre.
- **la pyrolyse à induction** dans laquelle le chauffage de l'échantillon est très rapide. Elles s'effectue à l'aide de pyrolyseurs à filament ou à point de Curie, ou encore à l'aide d'un laser. Dans ce cas, l'échantillon est directement déposé à la surface du filament (cas des pyrolyseurs à filament ou point de Curie) en faible quantité (de l'ordre du microgramme). Le chauffage rapide de celui-ci empêche l'apparition d'un gradient de température dans l'échantillon, permettant ainsi une reproduction parfaite du mode de chauffage au cours de différentes expériences et par conséquent, une répétabilité importante.

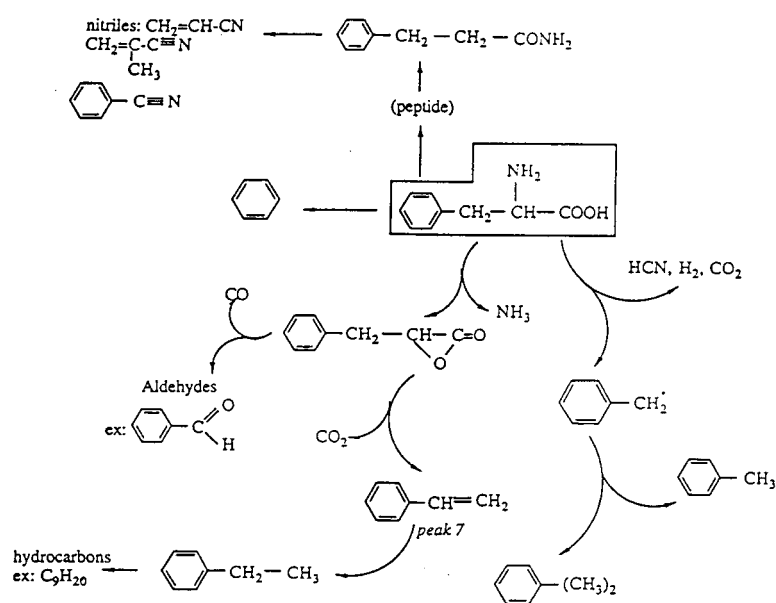


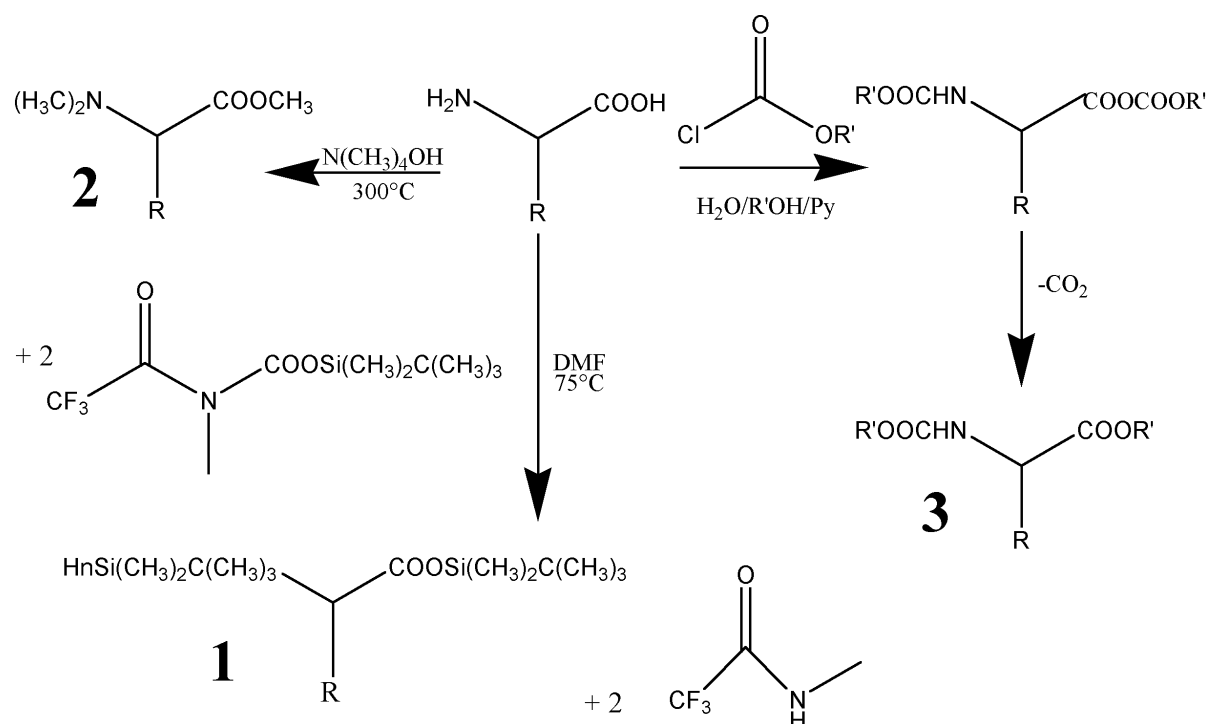
Figure III.8. : Interprétation de la pyrolyse de la phénylalanine (d'après (Raulin et al., 1996)).

## III.2.2. La dérivation

La dérivation est une autre technique préparatoire de l'échantillon qui permet de faciliter son analyse, soit en rendant des espèces réfractaires volatiles, soit en diminuant leur acidité ou leur basicité qui est la source d'une mauvaise interaction avec la phase stationnaire (traînée, déformation du pic...). Cette technique consiste à remplacer les groupements fonctionnels polaires par d'autres groupements moins polaires via une réaction chimique. En conséquence, le point d'ébullition de l'espèce s'abaisse, ou son caractère acide ou basique diminue, tout en conservant l'intégrité de sa structure. Ainsi, l'espèce est en principe aisée à identifier par CPG. Trois grands procédés de dérivation existent : la silylation, l'alkylation et l'acylation (figure III.9).

La **silylation** est une technique qui s'effectue en une étape qui ne demande pas la séparation des dérivés avant l'analyse chromatographique. Elle consiste à remplacer un atome d'hydrogène mobile par un groupement triméthylsilyle et permet donc d'atteindre les acides carboxyliques, les amines ainsi que les amides. L'**alkylation** permet également de remplacer les hydrogènes mobiles, mais par un groupement alkyle. Ces réactions s'opèrent souvent à des températures élevées et les réactifs les plus employés sont les sels d'ammonium (Wells, 1999). Enfin, l'**acylation** opère la même substitution avec un formiate faisant ainsi apparaître des fonctions esters, facilement analysables.

Une étude comparative de ces techniques a été menée pour l'analyse d'acides aminés (Rodier et al., 2001a ; Rodier et al., 2001b) dans le cadre de la mise au point d'une expérience de dérivation spatialisable, et cette étude a montré que la silylation était la technique la moins contraignante et la plus fiable du point de vue de l'identification des espèces dérivées. Elle a d'ailleurs déjà été utilisée pour des études de chimie extraterrestre, afin d'effectuer l'analyse des composés réfractaires générés au cours des simulations expérimentales visant à reproduire le matériau cométaire (Agarwal et al., 1985 ; Bernstein et al., 1995). C'est également la technique la plus couramment utilisée ce qui permet d'avoir un nombre d'informations important sur les dérivés chimiques générés par cette technique.



**Figure III.9 :** Schéma réactionnels des principales méthodes de dérivation appliquées à un acide aminé. Voie 1=Silylation, 2=Méthylation et 3=Acylation (adapté de (Rodier et al., 2001a)).



### III.3. Matériel et méthodes expérimentales

#### III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse

La majeure partie des études expérimentales présentées dans ce travail sont liées à la chromatographie en phase gazeuse. C'est pourquoi une description détaillée des systèmes chromatographiques apparaît nécessaire. L'un d'eux est présenté de manière intégrale sur la figure III.10..

##### III.3.1.a. Chromatographes

En fonction du degré d'avancement du travail de sélection, d'optimisation et de calibration des colonnes chromatographiques, divers instruments ont été utilisés. Ces instruments et leurs principales caractéristiques sont présentés dans le tableau III.1..

Instrument	Modes d'injection	Modes de détection
Hewlett-Packard 5890 Series II	1 vanne à gaz 6 voies (Valco)	1 Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF)
	1 injecteur seringue pour colonnes capillaires split/splitless	1 Micro Détecteur à Conductibilité Thermique Monofilament (DCT)
	1 injecteur seringue pour colonnes remplies	
Perkin Elmer Autosystem	1 vanne à gaz 10 voies (Valco)	1 Détecteur à Ionisation de Flamme
	1 injecteur seringue pour colonnes capillaires split/splitless	1 Détecteur à Conductibilité Thermique
	1 injecteur seringue pour colonnes remplies	
Varian Saturn II	1 vanne à gaz 6 voies (Valco)	1 spectromètre de masse de type piège à ions
	1 injecteur seringue pour colonnes capillaires split/splitless	
	1 injecteur seringue pour colonnes capillaires splitless à température programmable	
Varian CP 3800	2 vannes à gaz 6 voies (Valco)	1 Détecteur à Ionisation de Flamme
	1 vanne à gaz 4 voies (Valco)	2 Nano Détecteurs à Conductibilité Thermique (nano-DCT)
	1 injecteur capillaire split/splitless	

*Tableau III.1. : Chromatographes utilisés au cours de ce travail.*

#### ★ Régulation de débit et gaz vecteurs

Pour l'ensemble des instruments, les régulations de débit de gaz vecteur sont manuelles et s'effectuent à l'aide de régulateurs de pression qui permettent de contrôler la pression en tête des colonnes chromatographiques, excepté pour le chromatographe CP Varian 3800. Dans ce cas, la régulation est électronique, permettant ainsi d'obtenir une régulation du débit ou de la pression en tête de colonne. Cependant, étant donné que la mesure physique de l'instrument s'opère sur la pression en tête de colonne et que les valeurs se rapportant au débit de gaz vecteur sont calculées par l'instrument à partir des dimensions des colonnes entrées dans le programme de l'instrument, il apparaît plus rigoureux de réguler la vitesse du gaz vecteur à partir de la pression en tête de colonne du point de vue de la répétabilité de l'expérience. Le gaz vecteur utilisé pour les expériences présentées dans ce manuscrit est l'hélium parce que c'est le gaz qui sera utilisé dans l'expérience COSAC compte tenu de ses propriétés analytiques intéressantes, et de son inertie chimique. Ce gaz a été fourni par la société Air Liquide (Moissy Cramayel, Fr.) et a été utilisé avec une qualité C (pureté >99,99%) ou Alphagaz 2 (pureté >99,999%).

#### ★ Modes d'injection

Les injecteurs de type seringue ont été utilisés à des températures comprises entre 200°C et 350°C en fonction de la nature des composés analysés. Dans la plupart des expériences, le mode diviseur a été utilisé. Le rapport de division (qui correspond au rapport

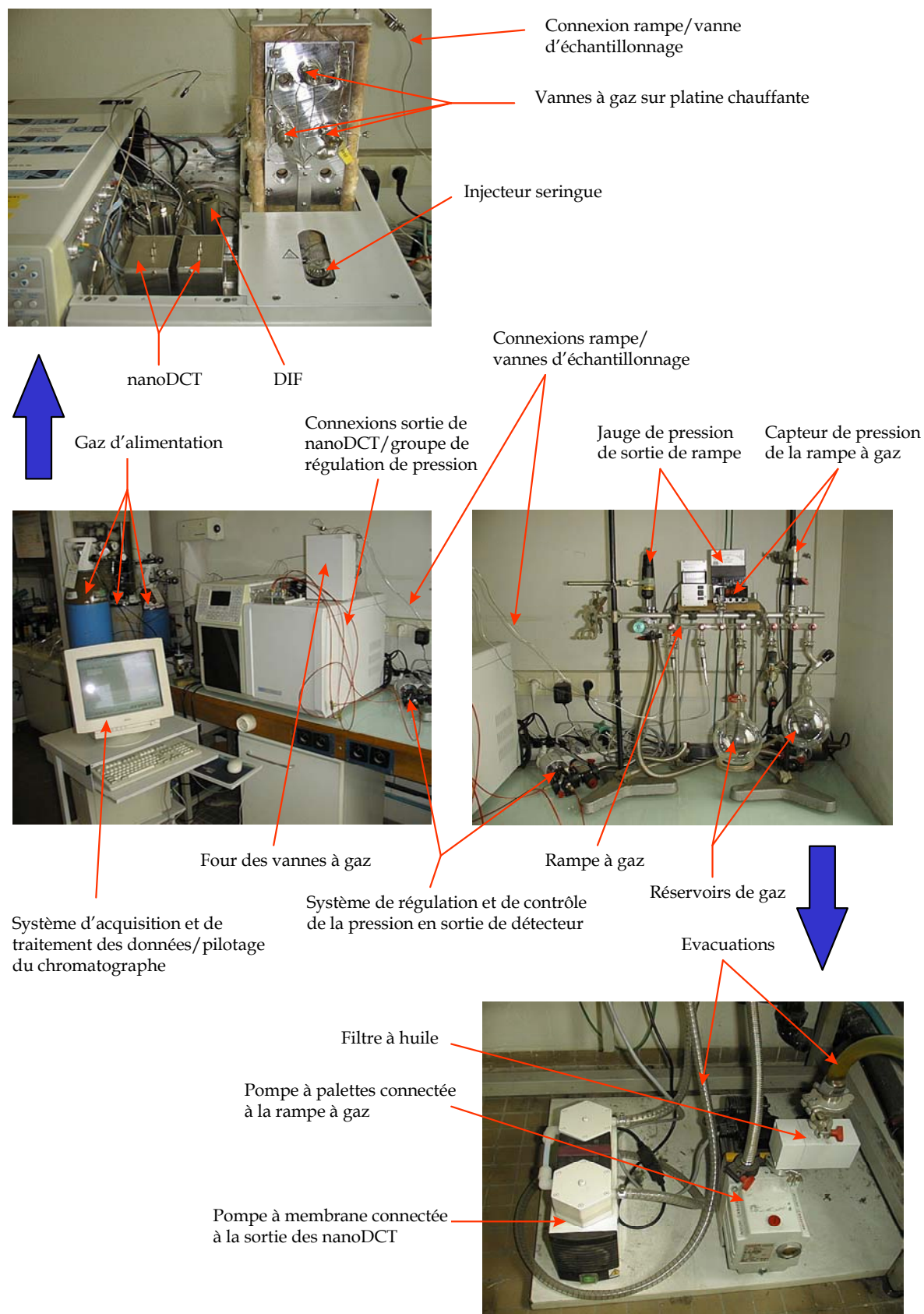


Figure III.10. : Présentation du système chromatographique du chromatographe Varian CP 3800.

entre le débit du gaz vecteur dans la colonne et le débit de fuite de l'injecteur) a alors été mesuré afin de pouvoir déterminer la quantité des solutés injectés dans la colonne. Les valeurs de ces rapports seront précisées lorsque nécessaire. L'ensemble des vannes d'injection de gaz sont quant à elles électro-pneumatiques et ont pour la plupart été chauffées à 200°C. Seules les vannes de l'instrument CP Varian 3800 n'ont été chauffées qu'à 120°C compte tenu de limitations imposées par le montage spécifique du chromatographe (figure III.10.). L'ensemble des vannes à gaz sont des vannes à boucle d'échantillonnage externe à volume variable, exceptée la vanne Valco à 4 voies du chromatographe Varian CP 3800 qui possède une boucle d'injection interne d'un volume de 0,2 µL. Cette vanne a été utilisée afin d'étudier la sensibilité du système développé pour l'expérience COSAC en injectant des petites quantités de composés. Afin de pouvoir mener les études qualitatives et quantitatives présentées dans ce travail, la répétabilité des mesure effectuées avec l'ensemble des systèmes d'injection a été vérifiée (annexe 3) Enfin, tous les chromatographes sont équipés de bains thermostatés et de programmeurs de température.

#### ★ Modes de détection

Les DIF fonctionnent en brûlant à l'aide d'une flamme les composés issus de la colonne. Ceux-ci sont alors ionisés et les ions formés sont collectés par des électrodes, formant ainsi un signal enregistrable. Les DIF employés sur la plupart des chromatographes ont été utilisés avec des débits de gaz d'alimentation de la flamme recommandés par les constructeurs (~40 mL/min d'hydrogène et ~400 mL/min d'air). Ces gaz d'alimentation sont de qualité industrielle (Air Liquide, Moissy Cramayel, Fr.) et n'ont pas subi de traitements de purification spéciaux, les DIF n'ayant été utilisés que pour des analyses qualitatives. De plus, le DIF du chromatographe Varian CP 3800 nécessite l'utilisation d'un gaz auxiliaire afin de limiter l'élargissement des pics chromatographiques lors de l'arrivée des solutés dans le détecteur dont le volume est important puisqu'il est principalement dédié à l'utilisation de colonnes remplies. Les DIF des autres chromatographes n'en ont pas besoin puisqu'ils sont dédiés aux colonnes capillaires.

Au contraire, les DCT de ces chromatographes utilisent un gaz auxiliaire en raison du volume important de leurs cellules de détection (quelques microlitres) conçues pour être couplées avec des colonnes remplies. Le gaz auxiliaire est identique au gaz vecteur afin de ne pas perturber le signal de fond des détecteurs. Les DCT fonctionnent en comparant la conductibilité thermique du gaz vecteur et de la phase mobile de la colonne à l'aide de filaments chauffés dont la résistance électrique varie avec la différence de conductibilité thermique des gaz. C'est cette variation de résistance qui donne lieu à un changement du signal enregistré en sortie de détecteur. Alors que le catharomètre du chromatographe PE est classique à deux voies, celui du chromatographe HP est à monofilament. Ce dernier opère la mesure en examinant alternativement les conductibilités thermiques relatives de la référence et de l'effluent de la colonne (par basculement d'une vanne trois voies toutes les 200 msec). Le filament est fait d'un alliage de tungstène/rhénium chimiquement passivé contre l'oxydation, tout comme pour l'instrument PE. Un sélecteur de sensibilité (High sens/Low sens) permet un gain de signal théorique d'un facteur 32. En pratique, l'augmentation du bruit de fond de l'instrument est accentué et limite le gain de sensibilité à un facteur 8. La quasi totalité des analyses effectuées avec ce détecteur l'ont été en mode haute sensibilité. **Les nanoDCT de l'instrument Varian CP 3800** ont quant à eux été initialement fabriqués pour être montés dans des chromatographes portables, et **sont spécifiquement dédiés au couplage avec des colonnes capillaires**. Ceci est rendu possible car ce sont des détecteurs miniatures (figure III.11.) dont la technologie est du type puce de silicium. Ainsi, un faible volume de cellule d'analyse est réalisé autorisant la suppression du gaz auxiliaire et augmentant théoriquement la sensibilité du détecteur. Ces DCT n'ont cependant été que récemment commercialisés et ne sont encore que très peu répandus. Outre l'avantage d'avoir une meilleure sensibilité théorique, ces détecteurs ont également la particularité d'être

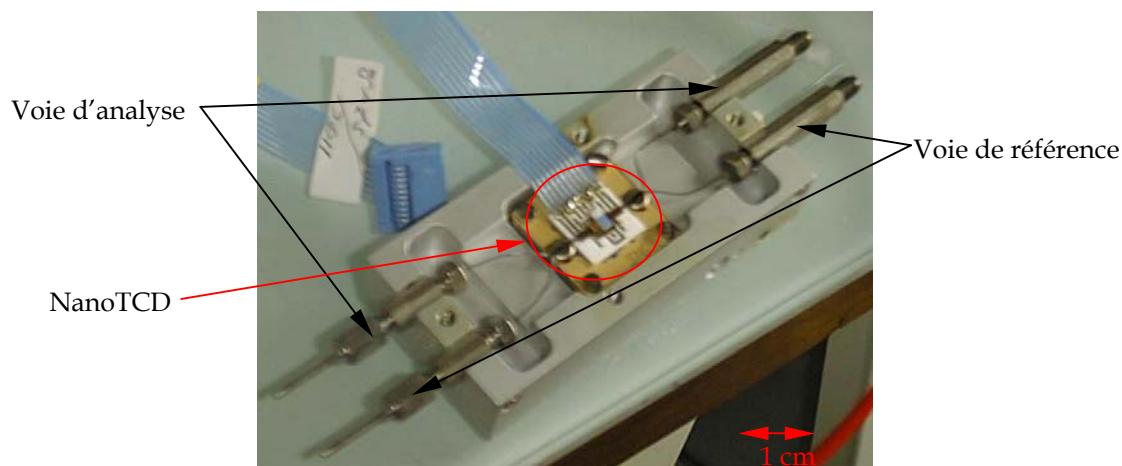


Figure III.11. : NanoTCD du chromatographe Varian CP 3800.

identiques aux détecteurs montés sur l'instrument de vol puisqu'ils ont été fournis par la société Varian. L'ensemble des détecteurs ont été utilisés à une température comprise entre 200°C et 250°C, exceptés les nanoDCT qui ont été maintenus à une température de 110°C fixée par le fabricant de l'instrument.

Enfin, le dernier type de détecteur utilisé est le spectromètre de masse de l'instrument Saturn II. N'ayant pas été le principal détecteur utilisé au cours des études présentées dans ce manuscrit, il n'apparaît pas indispensable d'en donner une description détaillée. Pour cela, on pourra se reporter à la thèse d'E. De Vanssay (DeVanssay, 1994). Néanmoins, je rappellerai les principes fondamentaux de cette technique. Les espèces chimiques éluées de la colonne arrivent dans une enceinte qui se trouve sous vide secondaire. A l'intérieur de cette chambre, les solutés sont bombardés par des particules qui les ionisent et fragmentent les molécules les plus grosses. Les ions ainsi générés sont maintenus peu de temps dans l'enceinte et sont éjectés à l'aide d'un champ électrique (l'analyseur) dans le détecteur par masse croissante. Grâce à ce système, il est donc possible d'avoir des informations à la fois sur la rétention et sur la structure de l'espèce éluée, puisqu'il est possible d'observer le chromatogramme généré par les différentes masses atomiques ainsi que les spectres de masse obtenus à un instant donné. L'identification des espèces est donc plus aisée grâce à ce système qui permet une comparaison avec des banques de données commerciales. Il faut cependant souligner que l'identification d'espèces de masse moléculaire inférieure à 45 uma (unité de masse atomique) est rendue difficile par la présence d'interférences liées aux composés majoritaires de l'air ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar et  $CO_2$ ), présent de manière résiduelle mais permanente dans la chambre de détection.

#### ★ Simulation du système chromatographique de vol en laboratoire

Pour conclure, il faut apporter quelques informations complémentaires à propos du chromatographe CP 3800. En effet, celui-ci a été développé avec l'aide du constructeur et acquis au cours de ma thèse, contrairement aux autres instruments qui ont plutôt été utilisés pour des analyses de routine. Ce chromatographe a été conçu spécifiquement afin de reproduire le mode de fonctionnement de l'instrument COSAC en laboratoire. Ceci explique la présence de vannes d'injections à micro-volumes (qui reproduisent les volumes d'injection de l'expérience) et de deux nanoDCT identiques aux détecteurs de vol. La présence de plusieurs détecteurs autorise à effectuer des analyses d'échantillons à l'aide de deux colonnes simultanément. Ceci permet ainsi de reproduire le schéma de l'instrument de vol qui aura huit colonnes connectées en parallèle, dont quatre pourront être utilisées au même instant. Une configuration possible du chromatographe pour l'analyse avec deux colonnes connectées en parallèle est présentée sur la figure III.12.. On remarque d'après cette figure que la voie de référence des détecteurs doit être alimentée en gaz vecteur à l'aide

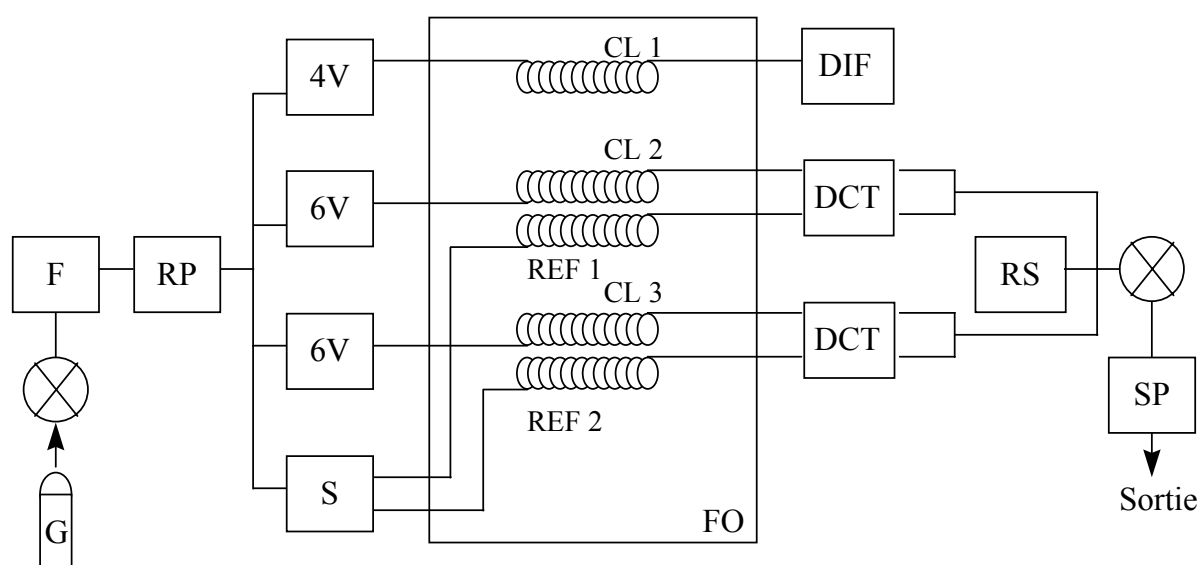
d'un capillaire qui possède les mêmes dimensions que la colonne connectée à la voie analytique, contrairement aux DCT classiques dont la voie de référence est incluse dans l'alimentation en gaz du détecteur. Dans ce cas, on utilise des voies d'injection (généralement les vannes à gaz) comme voies de référence pour les détecteurs. On constate également que l'on peut utiliser l'injecteur seringue pour alimenter deux colonnes chromatographiques grâce à des férules spécifiques à double trou. Cette configuration est évidemment destinée à l'analyse qualitative compte tenu que la quantité injectée dans chaque colonne est difficilement quantifiable.

L'avantage de cette configuration est qu'elle permet de comparer directement les propriétés des colonnes chromatographiques (Juutilainen et Enqvist, 1983), en s'affranchissant du montage de connexions supplémentaires qui peuvent introduire un biais dans l'analyse (précolonne, press-fit...). On note que l'on peut également procéder à l'injection des échantillons à partir des vannes à gaz et alimenter les voies de référence avec l'injecteur seringue, ce qui montre la souplesse d'utilisation de ce chromatographe. Pour conclure, il faut également souligner qu'avec pour soucis de limiter les effets d'appareillage, les volumes morts du système ont été réduits au minimum en utilisant des tubulures de connexion (notamment pour les vannes à gaz) de très faible diamètre, 1/32" au lieu de 1/16" généralement.

### III.3.1.b. Les systèmes d'acquisition et de traitement des données

Tous les instruments précédemment décrits bénéficient de systèmes d'acquisition et de traitement informatisés. Le principe est le même pour l'ensemble des instruments. Le signal analogique (intensité de courant) des détecteurs est traité par une interface soit externe au chromatographe (PE, HP et Saturn II) soit interne (Varian CP 3800) qui le transforme en signal numérique. Ensuite, le signal est transféré à un logiciel d'acquisition et de traitement des données, généralement installé sur un ordinateur de type PC, qui permet de matérialiser et d'enregistrer les chromatogrammes (comme le faisaient les intégrateurs), mais également de les manipuler pour affiner leur interprétation.

Chaque chromatographe possède son propre système d'acquisition et de traitement de données. Les chromatographes H.P. 5890 série II et Perkin Elmer Autosystem ont chacun



**Figure III.12. :** Schéma de principe du montage du chromatographe Varian CP 3800.

Symboles : G=gaz vecteur, F=filtres à gaz, RP=régulateur de pression, 4V=vanne à gaz 4 voies, 6V=vanne à gaz 6 voies, S= injecteur seringue, CL=colonne d'analyse, REF=colonne de référence, SP=système de pompe, RS=jauge de pression

été connectés à un système Turbochrom IV (Perkin Elmer) utilisant une interface Nelson 950. Ces deux chromatographes possèdent leur propre interface. Celles-ci sont reliées au même système d'exploitation permettant ainsi d'utiliser un seul système (logiciel et PC) pour asservir deux instruments, tout en conservant la possibilité de les faire fonctionner simultanément. Le chromatographe CP 3800 possède quant à lui un système d'exploitation de type Varian Star (Varian) alors que le chromatographe Saturn II est équipé de la version 5.2 du logiciel Saturn GC/MS. Ces systèmes sont utilisés sur des ordinateurs indépendants.

#### III.3.1.c. Reproduction des conditions opératoires in situ

Afin de pouvoir étudier le système chromatographique dans des conditions réalistes, il a été nécessaire de reproduire les conditions opératoires in situ en laboratoire. Aucun problème n'a été rencontré pour reproduire les températures opératoires qui sont comprises entre 30°C et 60°C. Seuls les systèmes de refroidissement cryogénique à CO<sub>2</sub> qui équipent les deux chromatographes Varian ont été utilisés afin de stabiliser la température à 30°C. En revanche, il a été nécessaire de modifier les montages chromatographiques afin de simuler le comportement du système lorsque la pression de sortie de colonne est réduite à la pression de surface de la comète (~10<sup>-5</sup> kPa). Pour cela, les sorties des DCT des chromatographes Varian CP 3800 et HP 5890 série II ont été connectés à un système de pompage (figures III.10. et III.12.). Celui-ci est composé d'une pompe à membrane sèche (Edwards) qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 1 kPa. Comme nous le verrons par la suite, cette pression est suffisante pour simuler les effets de la pression cométaire de surface sur l'analyse. Cette pompe est reliée aux deux voies des DCT via une vanne de régulation de pression à laquelle est associé un capteur de pression qui permet de mesurer et de contrôler la pression à la sortie des détecteurs. Ainsi, la pression de sortie de colonne peut être régulée entre 1 kPa et la pression atmosphérique. Nous avons également tenté de modifier l'alimentation du chromatographe par le gaz vecteur afin de pouvoir opérer des injections à des pressions sub-atmosphériques qui auraient été utiles dans le cadre de certaines études. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des résultats convaincants, principalement en raison des nombreuses fuites des systèmes d'injection liées à leur dépression.

#### III.3.1.d. Echantillonnage et modes d'injection

La plupart des expériences ont été effectuées avec des composés standards purs ou sous forme de mélanges. Compte tenu de la variété des composés étudiés, les trois états de la matière (gaz, liquide et solide) étaient représentés. C'est pourquoi différentes techniques d'échantillonnage ont été utilisées en fonction de la nature du produit. Les produits solides ont été dissous dans un solvant, choisi en fonction de l'espèce étudiée (spécifié dans l'annexe 4). Compte tenu de la nature polaire de la plupart des produits solides, le solvant le plus utilisé a été le méthanol. Les produits gazeux ou liquides ont quant à eux été directement injectés dans les chromatographes.

#### ★ Mélanges liquides

La partie la plus complexe de l'échantillonnage réside néanmoins dans la constitution de mélanges. Ceux-ci sont utilisés afin de générer des mélanges tests qui sont nécessaires à l'évaluation des capacités analytiques des colonnes chromatographiques. Dans le cas des espèces liquides, le mélange s'opère dans un pilulier de volume moyen 1 mL. Comme la plupart des mélanges utilisés ont servi à des études qualitatives, des mélanges équivolumiques de produits ont été constitués pour simplifier la procédure. Dans le cas de mélanges complexes, il n'y a pas eu recours à la dilution des espèces dans un solvant organique, utilisé usuellement dans ce genre de cas afin de limiter la réactivité qui pourrait exister entre différents produits. En effet, la présence d'un solvant pourrait contribuer à la saturation des phases stationnaires et ainsi perturber les capacités analytiques des colonnes

étudiées. En contrepartie, une réactivité significative des mélanges est observée, obligeant à une utilisation rapide de ceux-ci afin d'éviter l'apparition de nouvelles espèces chimiques et la disparition d'espèces étudiées. Dans le cas de mélanges quantitatifs, surtout utilisés afin de déterminer les quantités minimales de produits détectables par le système, la même procédure a été utilisée en prenant soin de ne pas utiliser des composés réactifs entre eux, et en déterminant les quantités des composés présentes à partir du volume introduit et de la densité des espèces chimiques.

#### ★ Mélanges gazeux

Pour les mélanges gazeux, la procédure de mélange nécessite l'utilisation d'un système de rampe à gaz (de volume  $V_r$ ) tel qu'il est représenté sur les figures III.10. et III.13.. Cette rampe est équipée d'une jauge de pression (Pirani) permettant de contrôler la pression en sortie de rampe (entre  $10^{-5}$  kPa et 100 kPa), d'un capteur de pression permettant de mesurer la pression à l'intérieur de la colonne en permanence (entre 0 kPa et 100 kPa avec une précision  $\sim 10^{-2}$  kPa) et de plusieurs entrées qui permettent de connecter différents types de réservoirs ou des tubes de prélèvement munis de septum. Le réservoir de volume  $V$  dans lequel est effectué le mélange est tout d'abord vidé. Puis il est rempli avec le premier gaz à la pression voulue. Ensuite, le ballon est isolé de la rampe et on vide celle-ci. On la remplit ensuite avec le second gaz que l'on désire introduire dans le ballon. Afin que le gaz présent dans le réservoir ne s'échappe pas au moment d'effectuer le mélange, il faut que la pression du composé présent dans la rampe soit supérieure à celle du composé du réservoir. Ainsi, lors de la connexion entre le réservoir et la rampe, le gaz présent dans cette dernière se détendra dans le réservoir en repoussant le gaz du réservoir par effet piston. Dans le cas de mélanges quantitatifs, la pression à laquelle doit se trouver ce gaz dans la rampe pour que l'on en introduise une quantité précise dans le réservoir est déterminée grâce à l'utilisation de la loi des gaz parfaits :

$$P_{n+1} = (P_n + P_i)(1 + \frac{V}{V_r}) - P_n(\frac{V}{V_r}) \quad (3.14.)$$

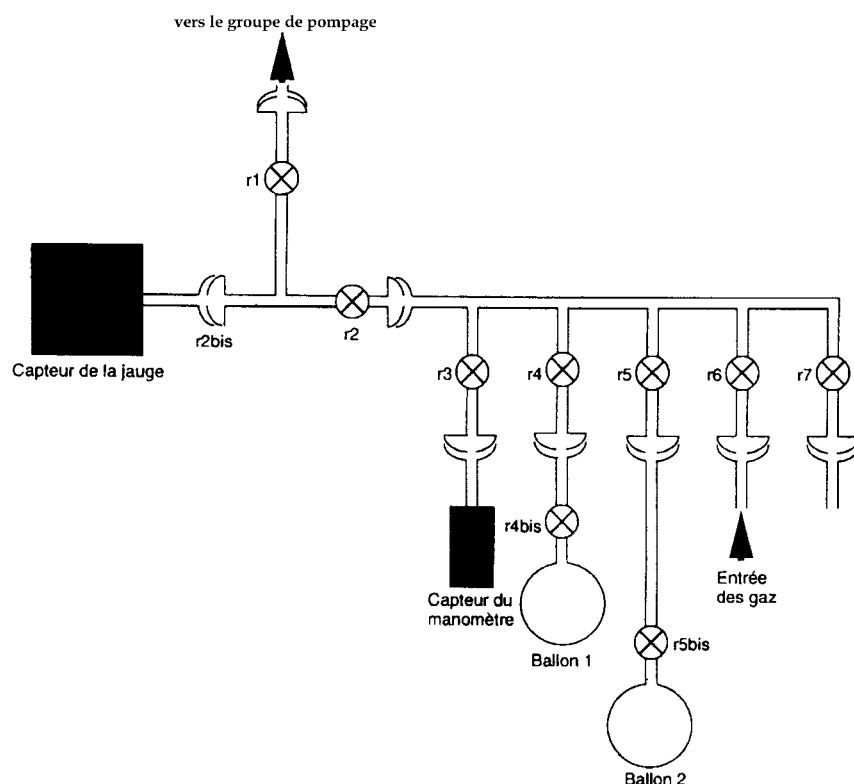
avec  $P_{n+1}$  la pression du composé dans la rampe,  $P_n$ , la pression dans le ballon avant l'introduction du composé et  $P_i$  la pression à laquelle on désire avoir le composé dans le ballon. Ce procédé autorise donc à effectuer à la fois des mélanges qualitatifs et quantitatifs qui permettent d'étudier la dilution d'un composé dans un autre, ou d'effectuer des courbes d'étalonnage précises.

Dans le cas où il est nécessaire de faire des mélanges de composés à l'état gazeux et à l'état liquide, un réservoir (appelé tube de prélèvement) possédant une sortie équipée d'un septum est utilisé. On effectue tout d'abord le mélange gazeux comme décrit précédemment. Puis, on introduit les composés liquides à l'aide d'une seringue dans le réservoir. Ceux-ci se vaporisent alors et on obtient un mélange gazeux qui peut être injecté. L'inconvénient de cette méthode est que la quantité des composés du mélange est plus difficilement contrôlable puisqu'elle dépend de la tension de vapeur des composés liquides. De plus, il n'est pas rare d'introduire une quantité d'air dans le mélange lors de l'introduction des composés liquides, ce qui rend difficile l'estimation des quantités injectées dans le chromatographe.

#### ★ Modes d'injection

Les injections effectuées avec l'injecteur seringue s'opèrent à l'aide de seringues (Hamilton) à gaz (de volume 1 mL) ou liquide (de volume compris entre 0,5  $\mu$ L et 10  $\mu$ L) suivant la nature de l'échantillon injecté. Dans le cas des gaz, les vannes à gaz sont également utilisées. Pour cela, la boucle d'échantillonnage est préalablement vidée par pompage via la rampe à gaz à laquelle elle est raccordée (figure III.10.). L'échantillon est ensuite transféré, toujours depuis la rampe à gaz, vers la boucle d'échantillonnage. La quantité injectée est contrôlée par le volume de la boucle (la plupart du temps modifiable) et la pression de gaz qui est mesurée grâce au capteur de pression monté sur la rampe à gaz.





**Figure III.13. :** Montage d'une rampe à gaz utilisée pour l'échantillonnage et la manipulation des gaz.

### III.3.1.e. Colonnes chromatographiques

De nombreuses colonnes chromatographiques ont été utilisées afin de mener à bien les études développées dans cette thèse. En conséquences, les principales colonnes seront présentées dans la partie résultat mais l'ensemble des colonnes utilisées au cours des études est compilé dans l'annexe 5.

### III.3.1.f. Le logiciel de simulation Pro ezGC

Le logiciel Pro ezGC est un logiciel de simulation de chromatogrammes, produit par Analytical Innovations (Beavercreek, USA). Il permet d'estimer l'allure de chromatogrammes pour n'importe quelles dimensions de colonne de type WCOT et n'importe quelles conditions opératoires à partir de banques de données expérimentales. Ces banques de données peuvent être commerciales ou personnalisées. Pour constituer une banque de données, il faut mesurer la rétention des composés étudiés avec la même colonne utilisée dans des conditions opératoires différentes, notamment de température. A partir de ces temps et des débits de la colonne sont calculées les enthalpies de dissolution des phases stationnaires sur lesquelles sont basés l'ensemble des calculs opérés par le logiciel. Afin d'avoir les banques de données représentant le mieux les performances des colonnes étudiées, des banques de données personnalisées ont été créées, au détriment des banques de données commerciales. Cela a d'ailleurs été nécessaire pour plusieurs phases stationnaires qui ne sont pas référencées dans la bibliothèque commerciale.

Une expérience d'évaluation des capacités du logiciel a été menée au cours de mon DEA et a montré la concordance des résultats expérimentaux et simulés (Szopa, 1998 ; Szopa et al., 1999). Toutefois, cette validation s'est restreinte à des conditions de température incluses dans le domaine de collecte des données expérimentales. De plus, une augmentation des différences entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales a été observée lors de la multiplication du nombre de paramètres modifiés (conditions opératoires ou caractéristiques de colonnes). Par conséquent, cet outil n'apparaît fiable que lorsque peu de paramètres sont



modifiés, et les résultats qu'il fournit ne peuvent être utilisés que comme des estimations qui doivent être vérifiées expérimentalement. Il permet néanmoins de limiter de manière significative le nombre de colonnes chromatographiques qui doivent être étudiées expérimentalement, ce qui en fait un outil d'intérêt, notamment du point de vue de la durée des études.

### III.3.2. Les techniques préparatoires

#### III.3.2.a. La pyrolyse

La pyrolyse a été effectuée à l'aide d'un pyrolyseur Pyrojecteur II (SGE, Ringwood, Aus.). Ce pyrolyseur (figure III.14.) est un four à pyrolyse à mode continu dont la gamme de température s'étend de la température ambiante à 800°C. Cependant, il ne possède pas de programmation de température. Il se connecte directement sur l'injecteur seringue de n'importe quel chromatographe.

Avec ce pyrolyseur, plusieurs types d'échantillons peuvent être introduits (solides, liquides, liquides visqueux) grâce à différentes têtes d'injection interchangeables. Dans le

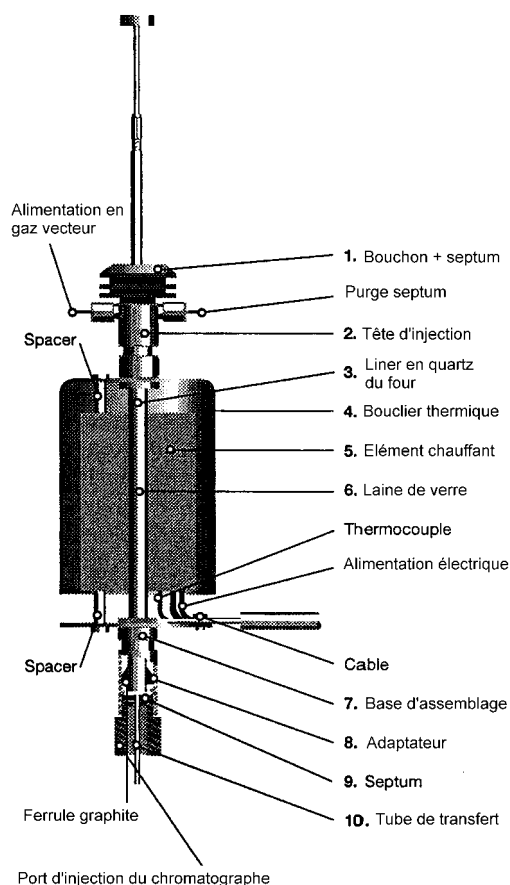


Figure III.14. : Vue en coupe du pyrolyseur pyrojecteur II (adapté de la notice d'installation de l'appareil).

cadre de mes études, le mode d'injection le plus utilisé a été le mode solide. Dans ce mode, l'échantillonnage s'effectue en remplissant des petits tubes de quartz (DI~0,5 mm) avec l'échantillon. Ce tube de quartz est alors placé au bout d'une canne de transfert qui est vissée en position haute sur le pyrolyseur. Ce dernier est alors porté à la température voulue, puis la canne de transfert est poussée de manière à amener la tube de quartz dans la partie chaude du pyrolyseur. L'échantillon est alors vaporisé et les gaz obtenus sont transférés dans l'injecteur seringue du chromatographe grâce à un tube de transfert qui traverse le septum de l'injecteur. Ce transfert est rendu possible par un balayage du pyrolyseur par le gaz vecteur dont on peut contrôler la pression. Celle-ci est légèrement supérieure à celle de l'injecteur du chromatographe (~20 kPa) de manière à créer un gradient de pression qui envoie le contenu de la chambre du pyrolyseur dans l'injecteur. Néanmoins, une étude a montré que pour une différence de pression comprise entre 17,5 kPa et 35 kPa, la qualité de l'analyse chromatographique ne subissait pas d'influence significative. Pour conclure, on peut souligner que le pyrolyseur peut également être utilisé comme injecteur à haute température grâce à un mode d'injection à la seringue.

#### III.3.2.b. La dérivation

Deux types de dérivation ont été utilisés : la silylation et la méthylation. Pour la silylation (Rodier et al., 2001a ; Rodier et al., 2001b), des échantillons d'analogues cométaires réfractaires ont été dissous dans du méthanol. Environ 50 µL de la solution est alors versée

dans un pilulier dans lequel le solvant est évaporé à température ambiante en utilisant un courant d'azote (pureté >99,9999%) (Air Liquide, Moissy Cramayel, Fr.). Environ 40  $\mu\text{L}$  de pyridine sont alors introduits auquel sont ajoutés 120  $\mu\text{L}$  de N,N-tert.-butyl(diméthylsilyl)trifluoroacétamide (MTBSTFA). Le tout est alors chauffé à 75°C pendant 30 min. Après refroidissement, l'échantillon peut être injecté.

Pour la méthylation (Rodier et al., Submitted), des standards d'acides aminés ont été dissous dans 100  $\mu\text{L}$  de N,N-diméthylformamide diméthyl acétal (DMF-DMA) qui est l'agent dérivant. La solution, placée dans un pilulier est alors chauffée à 100°C pendant 15 min. Durant la phase de refroidissement, environ 200  $\mu\text{L}$  d'eau est ajoutée et le mélange est alors extrait avec du chloroforme (environ 100  $\mu\text{L}$ ). Les produits de dérivation, contenus dans la couche de chloroforme, peuvent alors être injectés dans le chromatographe.

### III.3.3. Les échantillons

#### III.3.3.a. Standards

**La majorité des échantillons utilisés pour mener à bien le travail présenté dans ce manuscrit sont des standards de qualité analytique.** La plupart sont des produits purs, quelques composés sont sous forme solvatée pour des raisons de stabilité chimique (formaldéhyde par exemple). L'ensemble des composés standards utilisés sont recensés en annexe 4 avec leur provenance et leurs propriétés.

Dans le cadre de l'étude d'une des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC, des mélanges standards d'hydrocarbures ramifiés et de composés aromatiques ont été utilisés. Ils contiennent chacun une trentaine de composés à des concentrations comprises entre 0,5% et 5% (en quantité de matière). Ces composés sont énumérés dans la partie présentant les résultats. Ces mélanges ont été fournis par la société SUPELCO (St Quentin Fallavier, Fr.) sous la dénomination Aromatics Mix et Isoparaffins Mix.

#### III.3.3.b. Echantillons synthétisés en laboratoire

**Deux types d'échantillons synthétisés en laboratoire ont été utilisés.**

Le premier est **un échantillon solide de polymère de HCN** fournit par le Dr R. Minard (Université de Pennsylvanie, USA). Ce polymère a été synthétisé dans un solvant non aqueux avec une catalyse par la triméthylamine ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ). Il se présente sous la forme de grains noirs plus ou moins gros formant une poudre. Cet échantillon a été utilisé afin de simuler des polymères de HCN qui sont probablement présents dans le milieu interstellaire et qui pourraient être présents aussi dans les comètes. L'analyse centésimale de cet échantillon a montré sa pureté (Fray, 2001) puisque seule une très faible fraction de la masse carbonée n'est pas affectée à la formation de polymères (en fait, elle correspond probablement au résidu du produit de synthèse, c.à.d. la triméthylamine) et que très peu d'oxygène (8% au plus en masse) est inclus dans l'échantillon.

**Le second type d'échantillon est constitué de matériau réfractaire obtenu par des simulations expérimentales qui visent à reproduire l'évolution des glaces interstellaires et cométaires sous l'action des divers rayonnements énergétiques présents dans l'espace.** Ces échantillons ont été fournis par les équipes de M D'Hendecourt (IAS, Orsay, Fr.), de M Schutte (Université de Leiden, P.B.) et de Mme Moore (GSFC, Greenbelt, USA). Ils ont été générés par l'irradiation UV de glaces contenant CO et  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , et réchauffement de la glace irradiée (des détails sur ce type d'expérience peuvent être trouvés dans (Cottin, 1999)), ou par bombardement de protons (Cottin et al., Sous presse). Après réchauffement et évaporation des glaces, il ne reste qu'un résidu de composés réfractaires qui sont présents à la surface d'une fenêtre de  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{CsI}$  ou d'un substrat métallique sur laquelle était déposée la glace. Le résidu est alors récupéré par solvation à l'aide de méthanol et il peut subir divers traitement. Il faut noter que la quantité de composés générés par ce type d'expérience est relativement faible (pellicule peu épaisse) ce

qui rend difficile leur détection. De plus, avec certaines fenêtres (CsI), une partie de cette dernière se dissout dans le solvant servant à récupérer le résidu réfractaire, ce qui peut interférer dans les traitements de l'échantillon et dans son analyse.

### **III.4. Conclusion**

Afin de procéder à la définition du système chromatographique de l'expérience COSAC, je me suis appuyé sur les grandeurs et les théories chromatographiques présentées dans ce chapitre. La plupart des études ont été opérées de manière expérimentale à l'aide de différents chromatographes, dont un a été développé particulièrement pour reproduire le système de vol. On peut donc simuler les analyses qui devraient être opérées in situ pour l'expérience COSAC, d'autant plus que nous avons également pu simuler les conditions opératoires in situ sur ce même instrument. Enfin, la disponibilité de techniques d'échantillonnage préparatoires similaires à celles utilisées dans l'expérience COSAC m'ont permis d'évaluer l'intérêt du couplage de ces techniques avec le système chromatographique. C'est l'ensemble de ces études que je présente dans les chapitres suivants.

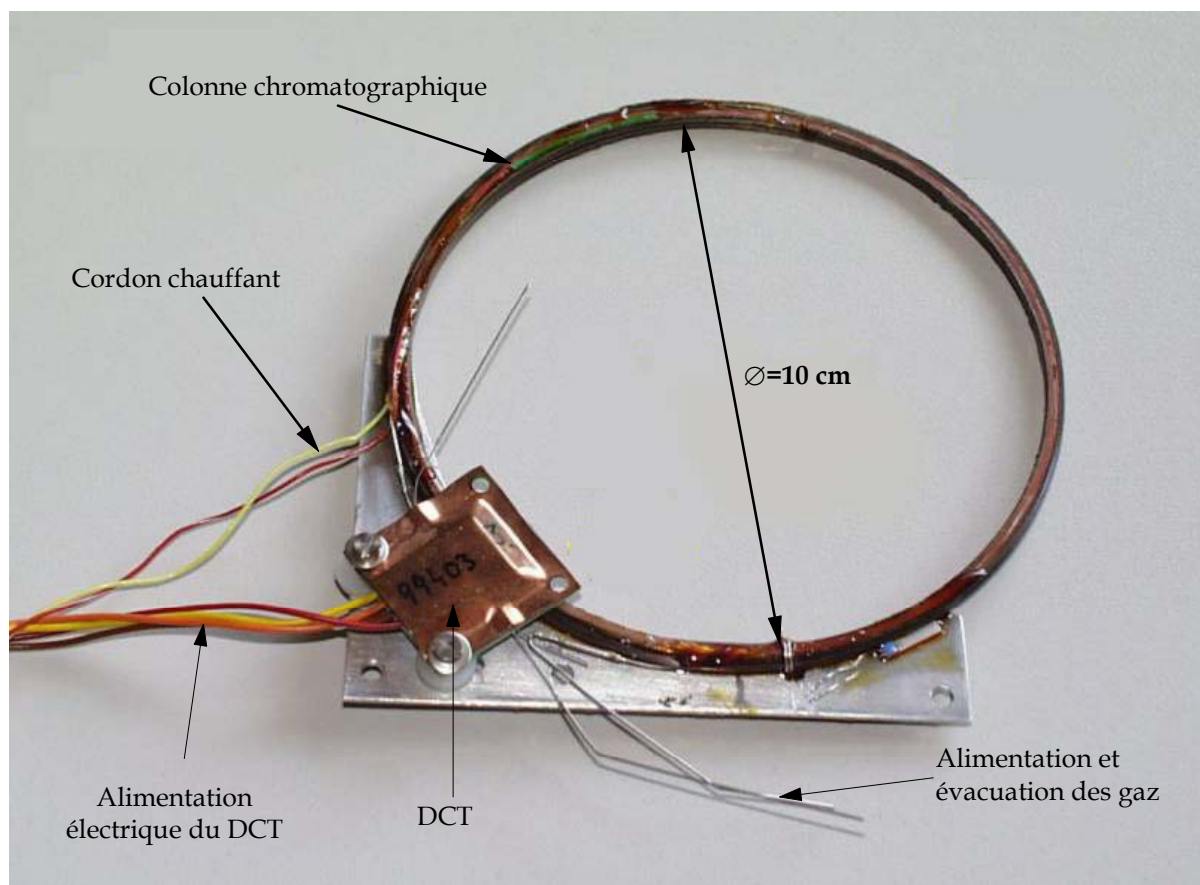
## Références relatives au chapitre III

- Agarwal, V. K., Schutte, W., Greenberg, J. M., Ferris, J. P., Briggs, R., Connor, S., Bult, C. P. E. M. V. d. et Baas, F. (1985), Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O, *Origins of Life* **16**, 21-40.
- Bemgard, A. K., Blomberg, L. G. et Colmsjo, A. L. (1989), Contribution of interfacial resistance to plate height in open tubular gas chromatography, *Analytical Chemistry* **61**, 2165-2171.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S. et Scharberg, M. A. (1995), Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol, *The Astrophysical Journal* **454**, 327-344.
- Cottin, H. (1999), Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse., Thèse de doctorat, Université Paris XII, Créteil.
- Dandeneau, R. D. et Zerenner, E. H. (1979), *Journal of High Resolution Chromatography* **2**, 563.
- DeVanssay, E. (1994), Une approche expérimentale pour l'étude de la chimie organique en phases gazeuse et solide de l'atmosphère de Titan, Thèse de doctorat, Université Paris VII, Créteil.
- DeZeeuw, J., Peene, J. et Vonk, N. , ISC 1998, Roma (It.) **1998a**; p 176.
- DeZeeuw, J., Vonk, N. et Peene, J. (1998b), Separation of impurities in light hydrocarbons using a highly stable carbon coated capillary column CP-CarboBOND., *Chrompack News*.
- Ettre, L. S. (1968), Comparison of open tubular columns of different length: their speed, efficiency, and sample capacity, *Journal of Gas Chromatography* **6**, 404-409.
- Ettre, L. S. (1984), Performance of open tubular columns as a function of tube diameter and liquid phase film thickness, *Chromatographia* **18**, 477-488.
- Ettre, L. S. et March, E. W. (1974), Efficiency, resolution and speed of open tubular columns as compared to packed columns., *Journal of Chromatography* **91**, 5-24.
- Fray, N. (2001), Photodégradation de polymères d'HCN: application à l'environnement cométaire, Rapport de stage de DEA, Créteil.
- Gaspar, G., Annino, R., Vidal-Madjar, C. et Guiochon, G. (1978), Influence of instrumental contributions on the apparent column efficiency in high speed gas chromatography, *Analytical Chemistry* **50**, 1512-1518.
- Ghijssen, R. T. et Poppe, H. (1988), Comparison of thick film capillaries with packed columns from the point of view of loadability in combination with high resolving power., *Journal of High Resolution Chromatography* **11**, 271-277.
- Giddings, J. C. (1964), Role of column pressure drop in gas chromatographic resolution, *Analytical Chemistry* **36**, 741-744.
- Golay, M. J. E. *Gas Chromatography 1957*; Coates, V. J., Noebels, H. J., Fagerson, I. S., Eds.; Academic Press: New York, 1958, pp 1.
- James, A. T. et Martin, A. J. P. (1952), Gas liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanic acid, *Biochemistry Journal* **50**, 679-690.
- Juutilainen, T. et Enqvist, J. (1983), Effect of chemical bonding of stationary phases on retention indices of capillary columns, *Journal of Chromatography* **279**, 91-97.
- Matisova, E. et Kuran, P. (1990), Reproducibility of retention indices measurement of alkylbenzenes on crosslinked methyl silicone phase fused silica capillaries, *Chromatographia* **30**, 328-332.
- Pereira, A. S. et Neto, F. R. A. (2000), Performance of capillary columns for high temperature gas chromatography, *Journal of Chromatographic Sciences* **38**, 369-376.
- Raulin, F., Aflalaye, A., Bruston, P., Coll, P., Gazeau, M. C., Sternberg, R., De Vanssay, E., Coscia, D. et Israel, G. *Chemical evolution : physics of the origin and evolution of life*; F., C.-F. J. a. R., Ed.; Kluwer academic publishers, 1996, pp 357-371.
- Rodier, C., Laurent, C., Szopa, C., Sternberg, R. et Raulin, F. (Soumis), Chirality and the origin of life: in situ enantiomeric separation for future space missions, *Chirality* .
- Rodier, C., Sternberg, R., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (2001a), Chemical derivatization of amino acids for In situ analysis of martian samples by gas chromatography, *Journal of Chromatography A* **915**, 199-207.

- Rodier, C., Vandenabeele-Trambouze, O., Sternberg, R., Coscia, D., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Cabane, M., Israel, G., Grenier-Loustalot, M. F., Dobrijevic, M. et Despois, D. (2001b), Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis, *Advances in Space Research* **27**, 195-199.
- Rooney, T. A., Altamayer, L. H., Freeman, R. R. et Zerenner, E. H. (1979), Rapid GC separations using short glass capillary columns, *American Laboratory* , 81-89.
- Szopa, C. (1998), Etude de colonnes capillaires et de leurs phases stationnaires de diméthyl polysiloxane substitué en vue de l'analyse du noyau cométaire par chromatographie en phase gazeuse : application à la mission Rosetta., Rapport de stage de DEA, Créteil.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Cottin, H., Raulin, F., Goesmann, F. et Rosenbauer, H. (1999), Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase, *Journal of Chromatography* **863**, 157-169.
- Takayama, Y., Takeichi, T. et Kawai, S. (1988), Metal capillary column for high temperature gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **11**, 732-734.
- Tranchant, J., Arpino, P., Prevot, A., Serpinet, J., Vergnol, A. et Witier, P. (1995), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson ed.: Paris.
- VanDeemter, J. J., Zuyderweg, F. J. et Klinkenberg, A. (1956), *Chem. Eng. Sci.* **5**, 271.
- Watanabe, C., Morikawa, M., Sato, K., Takayama, Y. et Freeman, R. R. ; ISC 1992.
- Watanabe, C., Morikawa, M. et Takayama, Y. (2000), Features of metal capillary columns, *Journal of Microcolumn Separations* **12**, 345-350.
- Wells, R. J. (1999), *Journal of Chromatography A* **843**, 1.
- Zou, N., Yusheng, T., Jiahe, S. et Wanzhen, L. (1993), Stainless steel capillary columns for high temperature gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **16**, 188-191.

## Chapitre IV.

# Définition du système de séparation chromatographique



Colonne chromatographique de l'expérience COSAC dans sa configuration de vol (source MP Ae de Lindau, <http://roland.mpae.gwdg.de/cosac/>).

Le système chromatographique est une partie primordiale de l'expérience COSAC. En effet, une fois la sonde posée, c'est à lui qu'incombera la tâche d'identifier les composés contenus dans les échantillons du noyau cométaire. Son rôle sera d'autant plus important que le spectromètre de masse de l'expérience pourra très bien ne pas fonctionner correctement dans les conditions régnant à la surface de la comète, ou générera des spectres trop complexes à interpréter. C'est la raison pour laquelle le Pr. Rosenbauer a choisi de faire du chromatographe un outil d'analyse à part entière, qui doit être capable d'identifier à lui seul les composés cométaires grâce à l'utilisation de plusieurs colonnes chromatographiques connectées en parallèle et possédant chacune leur propre détecteur.

**L'étape la plus importante de la conception du système chromatographique réside dans la sélection des colonnes chromatographiques.** Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, c'est de ce choix que dépendra la qualité de la séparation qui doit permettre d'identifier les composés cométaires. Cette étape est d'autant plus importante que contrairement aux instruments de laboratoire, le système ne pourra être modifié une fois que la sonde sera lancée dans l'espace. **Afin d'opérer cette sélection, j'ai développé et appliqué un protocole d'étude strict permettant de :**

- **déterminer les phases stationnaires les plus adaptées à la séparation des composés ciblés.**
- **d'optimiser les caractéristiques des colonnes chromatographiques correspondantes afin d'obtenir la meilleure séparation possible.**

Tout cela a été fait en tenant compte des contraintes instrumentales et des conditions opératoires de l'expérience. Ce chapitre présente les travaux effectués pour sélectionner ces colonnes chromatographiques, et la combinaison des colonnes qui sera finalement utilisée dans le système chromatographique de l'expérience COSAC.

## IV.1. Sélection des phases stationnaires

### IV.1.1. Présélection

#### IV.1.1.a. Espèces chimiques ciblées

Nous avons vu précédemment que la qualité de la séparation chromatographique dépend des propriétés physico-chimiques des composés présents dans le mélange analysé. Par conséquent, **le recensement des composés que l'instrument doit être capable d'analyser est indispensable pour opérer la sélection des colonnes chromatographiques, et doit constituer la première étape de ce travail.** Une liste des composés potentiellement présents dans le noyau cométaire a été dressée (tableau IV.1.) afin de servir de base à la sélection des espèces chimiques ciblées par le système chromatographique. Elle inclut l'ensemble des espèces détectées dans les comae grâce aux observations, les espèces clairement identifiées par les spectromètres de masse des sondes Giotto et Véga dans les grains de poussière de la comète de Halley, ainsi que l'ensemble des espèces générées au cours des simulations expérimentales en laboratoire (voir chapitre I). De plus, j'ai ajouté à cette liste des composés appartenant aux mêmes familles chimiques que celles déjà recensées afin de les compléter. Certains ont été détectés dans le milieu interstellaire (nitriles) d'où sont issues les comètes (Ehrenfreund et Charnley, 2000) (annexe 6), les autres ont été suggérés par les analyses par spectrométrie de masse (PICCA, PUMA, PIA) mais leur identification n'est pas certaine (amines cycliques, composés aromatiques). J'ai également inclus dans ce tableau les gaz rares du fait de leur importance dans la caractérisation de l'histoire thermique de la comète.

Toutefois, **tous ces composés n'ont pas été utilisés pour la sélection et l'étude des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC, et ce, pour deux raisons principales :**

Composé	F.B. <sup>a</sup>	M <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	BP <sup>c</sup> (°C)	d <sup>d</sup>	s <sup>e</sup>	Composé	F.B.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	BP (°C)	d	s
<u>Hydrocarbures</u>											
Méthane	CH <sub>4</sub>	16,04	-161,5	×	×	Aromatiques					
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	-88,6	×	×	Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	80	p	
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,1	-42,1			Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	110,6	p	
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	-0,5			Phénylacétylène	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	102,13	143		×
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	36			Acide benzèneacétique	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136,15	265,5		×
Cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70,13	49,3			Indène	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116,16	182		×
3-Méthyl pentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	63,2			Quinoline	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129,16	237,1		×
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	68,7			2-Méthyl Naphthalène	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,2	241,1		×
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,2	98,5			Diol	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	241,26	-		×
Ethène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	-103,7			tétrahydroanthracène					
Ethyne	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,04	-84,7	×	×	Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	217,9		
Allène	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	40,06	-34,4			Anthracène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	339,9		
<u>Cétones</u>											
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	56			Phénanthrène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	340		
Hydroxypropanone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,08	145,5		×	Acides aminés					
3-Hydroxybutan-2-one	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	160		×	Glycine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	75,07	dec		×
Cyclopentanone	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84,12	130,5		×	Alanine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	89,09	dec		×
Cyclohexanone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98,14	155,4		×	α-ABA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	103,12	dec		×
<u>Gaz permanents</u>											
Hélium	He	4	-268,93			β-ABA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	103,12	dec		×
Néon	Ne	20,18	-246,08			AIBA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	103,12	dec		×
Argon	Ar	39,95	-185,85	×		Alcools					
Krypton	Kr	83,8	-157,36			Méthanol	CH <sub>4</sub> O	64,6	64,6	×	×
Xénon	Xe	131,29	-108,04			Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	78,2	78,2		×
Monoxyde de carbone	CO	28,01	-191,5	×	×	Propan-2-ol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	82,3	82,3		
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	44,01	-78,4	×	×	2-Méthylpropan-1-ol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	117,7	107,8		×
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	17,03	-33,3	×	×	Butan-1-ol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	137,9	117,7		
Diazo	N <sub>2</sub>	28,1	-195,19	×	×	Pentan-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88,15	137,9		×
<u>Etheroxydes</u>											
Diméthyléther	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,007	-24,8		×	1,4-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	190,5		×
Diéthyléther	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	34,5		×	Ethylène glycol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	197,3		×
Diméthoxyméthane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76,09	42		×	Glycérol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,09	290		×
Trioxane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90,08	114,5		p	Esters					
<u>Aldéhydes</u>											
Formaldéhyde	CH <sub>2</sub> O	30,03	-19,1	×	×	Méthyl formate	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	60,05	31,7	×	×
Acétaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44,05	20,1	×	×	Méthyl acétate	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	74,08	56,8		×
						Méthyl propionate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	88,11	79,8		×
						Ethyl acétate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	88,11	77,1		



Composé	F.B.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	BP (°C)	d	s	Composé	F.B.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	BP (°C)	d	s
<u>Amides</u>											
Formamide	CH <sub>3</sub> NO	45,04	220	×	×	Acides carboxyliques					
Acétamide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	59,07	222	×	×	Acide formique	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46,03	101	×	×
Urée	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60,06	dec	×	×	Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	117,9	×	×
Biurée	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	103,08	dec	×	×	Acide oxamique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	89,05	dec	×	×
Hydroxyacétamide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	75,07	-	×	×	Acide-3-hydroxypropionique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90,08	dec	×	×
Oxamide	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	88,07	dec	×	×	Acide glycérique	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	106,8	dec	×	×
Glycétamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	105,09	-	×	×	Acide Glycolique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	76,05	100	×	×
<u>Espèces soufrées</u>											
Soufre	S <sub>2</sub>	64,13	-	×	×	<u>Amines</u>					
Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>	64,06	-10,05	×	×	Méthylamine	CH <sub>5</sub> N	31,06	-6,3		
Dihydrogène sulfide	H <sub>2</sub> S	34,08	-59,55	×	×	Ethylamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	45,08	16,5		
Thioformaldéhyde	H <sub>2</sub> CS	46,09	-	×	×	2-Ethanolamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ON	61,08	171	×	×
Carbonyl sulfide	OCS	60,08	-138,8	×	×	Formamidine	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	44,06	-		×
Carbone disulfide	CS <sub>2</sub>	76,14	46	×	×	Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79,1	129,7	p <sup>f</sup>	
Monoxyde de soufre	SO	48,07	-	×	×	Imidazole	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	38,08	257	p	
<u>Autres</u>											
Polyoxyméthylène	(CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	30,03.n	v <sup>g</sup>	p	×	Pyrrrole	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	37,09	129,7	p	
HMT	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	140,19	>250		×	<u>Nitriles</u>					
Hydrazine	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32,05	113,55	×	×	Acide cyanhydrique	CHN	27,03	26	×	×
Acide carbonique	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62,02	-	×	×	Acide isocyanhydrique	CHN	27,03	-	×	×
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	150,2	×	×	Acétonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41,05	81,6	×	×
Carbone suboxyde	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68,03	6,8	×	×	Acrylonitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	53,06	77,3		
Acide isocyanique	HNCO	43,02	-	×	×	Méthacrylonitrile	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67,09	90,3		
Eau	H <sub>2</sub> O	18,02	100	×	×	Propionitrile	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	55,08	97,1	p	
						Butyronitrile	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	69,11	117,6		
						Isobutyronitrile	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	69,11	103,9		
						Cis-Crotonitrile	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67,09	120		
						Trans-Crotonitrile	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67,09	-		

<sup>a</sup>Formule brute, <sup>b</sup>Masse molaire, <sup>c</sup>Point d'ébullition, <sup>d</sup>Espèce détectée, <sup>e</sup>Espèce synthétisée au cours de simulations expérimentales, <sup>f</sup>Probablement, variable.

Note : les masses molaires et les points d'ébullition sont tirées du Handbook of Chemistry and Physics, 77<sup>ème</sup> édition (1996-97).

**Tableau IV.1. : Liste des composés présélectionnés pour opérer la sélection des colonnes chromatographiques et leurs principales caractéristiques (en italique, les composés non étudiés).**

- **certains composés ne peuvent être vaporisés sans subir une décomposition** (le plus souvent à une température élevée). C'est le cas par exemple des acides aminés ou de la plupart des amides. Par conséquent, leur analyse par CPG directe n'est pas possible.
- **des espèces recensées ne sont pas disponibles commercialement et nécessitent une synthèse chimique au laboratoire.** Compte tenu de leur faible nombre (moins de 10% des composés recensés), du fait que certaines ne sont probablement pas volatiles (comme le glycéramide) et de la faible stabilité chimique de certaines autres (HNC par exemple), j'ai décidé de les écarter des études que j'ai menées. Il sera cependant nécessaire d'en tenir compte par la suite, lors de l'interprétation des données collectée in situ.

**Sur un total de 114 composés présélectionnés, 91** (représentés en caractère droit dans le tableau IV.1.) **ont donc été utilisés pour les principales études que j'ai menées** (dont la sélection des colonnes chromatographiques), sachant que j'ai élargi cette liste à d'autres composés (caractères en italique) dans le cadre d'études spécifiques. Ces composés représentent les principales familles chimiques et couvrent une large gamme de poids moléculaires. Il sera par conséquent nécessaire d'utiliser plusieurs colonnes chromatographiques pour procéder à leur séparation et à leur identification.

#### IV.1.1.b. Présélection des colonnes chromatographiques

##### ★ Nature des colonnes chromatographiques

Le nombre de colonnes chromatographiques et de phases stationnaires existantes étant très important, il apparaît peu concevable d'étudier l'ensemble d'entre elles pour opérer la sélection. Fort heureusement, des critères liés aux capacités analytiques du système chromatographique et à son utilisation dans un instrument spatial ont permis de restreindre l'étude à un nombre limité de colonnes. Tout d'abord, j'ai décidé de privilégier les colonnes de **type capillaire** car, comme nous l'avons vu au chapitre III.1.4., elles possèdent un réel avantage analytique (efficacité) sur les colonnes chromatographiques remplies. Elles sont en effet plus adaptées aux contraintes instrumentales spatiales (durée d'analyse, consommation de gaz vecteur), et la faible quantité d'échantillon qui devrait être analysée ne requiert pas une quantité importante de phase stationnaire pour empêcher une surcharge de la phase stationnaire. De plus, pour avoir des colonnes résistantes à la fois aux vibrations et aux chocs générés par le lancement et le voyage de la sonde Rosetta, et aux manipulations des opérateurs qui interviennent tout au long du montage de l'instrument, **j'ai préféré les colonnes ayant un revêtement externe métallique** à celles ayant un revêtement en polyimide (fragile) habituellement utilisé en laboratoire. Les revêtements métalliques ont d'ailleurs été choisis pour l'ensemble des colonnes des chromatographes embarqués dans des sondes spatiales (Sternberg et al., 2000), mais ce n'est que très récemment (1997) qu'a été utilisée pour la première fois une colonne métallique de type capillaire avec l'expérience CPG-SM de la sonde Huygens (Sternberg et al., 1999).

En ce qui concerne les phases stationnaires, il est évidemment nécessaire qu'elles soient robustes, mais il faut également qu'elles soient solidement liées au capillaire afin de résister aux mêmes contraintes que ces derniers. En effet, leur décollement de la paroi interne des colonnes aurait des répercussions néfastes sur la séparation et l'identification des composés (modification des facteurs de rétention), ainsi que sur le fonctionnement de l'instrument (dégradation du détecteur). Or, la méthode de déposition de la phase stationnaire la plus robuste est le greffage chimique. Cette méthode est cependant difficile à maîtriser pour des colonnes chromatographiques métalliques capillaires compte tenu de l'activité du métal. C'est pourquoi, **une collaboration étroite a été menée avec deux sociétés spécialisées dans la fabrication de colonnes chromatographiques afin de disposer de ce type de colonnes** : Restek (Bellefonte, USA) et Varian-Chrompack (Middleburg, P.B.). Cette approche nous permet ainsi de bénéficier grâce à leur savoir faire, de colonnes chromatographiques de ce type, fiables et reproductibles. La reproductibilité des performances chromatographiques entre colonnes identiques est un paramètre crucial pour

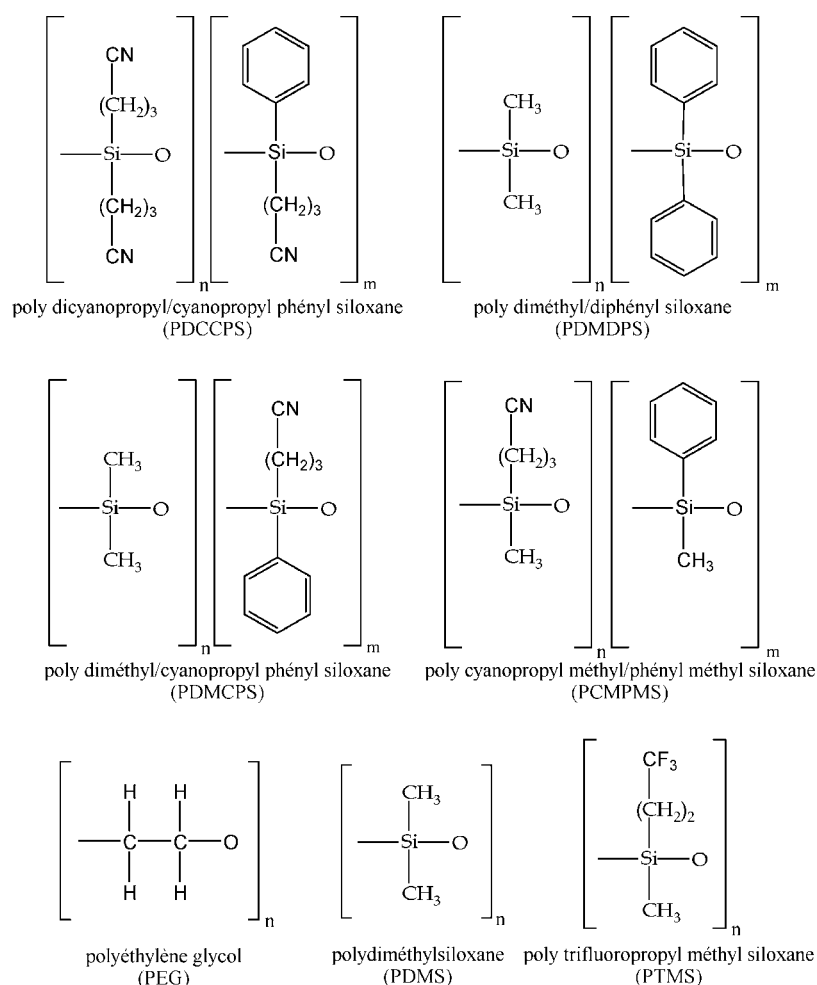
l'interprétation des données in situ à partir de mesures effectuées en laboratoire avec des colonnes similaires à celles embarquées dans l'instrument de vol.

#### ★ Phases stationnaires disponibles

En contrepartie de l'utilisation de colonnes commerciales, **le choix des phases stationnaires a dû se limiter à celles que ces sociétés fabriquent**. Bien qu'elles soient les plus recommandées pour opérer les séparations recherchées (Hawkes et al., 1975) et qu'elles représentent les phases les plus communément utilisées en CPG, celles-ci sont en nombre limité par rapport à l'ensemble des phases existantes.

Le choix s'est donc porté sur les phases stationnaires pouvant être utilisées avec des colonnes capillaires métalliques, proposées par ces fabricants, et qui se divisent en deux catégories : les phases liquides, qui sont nombreuses, et les phases solides dont le nombre est beaucoup plus restreint.

**Les phases stationnaires liquides** les plus communément utilisées sont constituées d'une ossature de siloxanes (Si-O) utilisée pour sa résistance aux dégradations thermiques et chimiques. L'atome de silicium sert d'une part de lien avec la paroi de la colonne recouverte de silice fondue par greffage chimique, permettant de renforcer la robustesse de la phase stationnaire, et d'autre part de porteur de groupements chimiques (appelés substituants) qui définissent les propriétés de rétention des phases. Le substituant le plus utilisé est le groupement méthyle et la phase stationnaire la plus employée en CPG contient uniquement ce substituant. La plupart des autres phases stationnaires sont constituées de groupements



**Figure IV.1. :** Représentation schématique des phases stationnaires liquides commercialisées.

méthyles associés à divers autres substituants qui permettent de modifier les propriétés analytiques de la phase (figure IV.1.). La seule phase liquide commerciale ne contenant pas de siloxane est constituée de polyéthylèneglycol (PEG) utilisé pour sa capacité à retenir plus fortement les composés ayant une polarité importante.

**Les phases stationnaires solides** sont, quant à elles, constituées d'adsorbants de natures variées (polymères poreux, oxyde d'aluminium, adsorbants carbonés...). Très utilisées dans le cas de colonnes de type remplies, ces phases solides le sont beaucoup moins avec les colonnes capillaires. Il n'existe en effet qu'un nombre très limité de colonnes PLOT les employant, compte tenu de la difficulté à fixer ces phases sur la paroi d'un capillaire. Ces phases ont des pouvoirs de rétention beaucoup plus importants que les phases liquides. Elles sont donc plutôt dédiées à la séparation des composés inorganiques et organiques de faible poids moléculaire. Mais de manière générale, les phases liquides sont préférées car elles ont une capacité de charge beaucoup plus importante que les phases solides et leur polarité peut être ajustée au mieux grâce à l'utilisation de différentes sortes de substituants. En tenant compte de la nature des composés ciblés par le système, précédemment définis, **les phases stationnaires susceptibles de permettre la séparation de tout ou partie de ces composés et qui sont disponibles auprès des fabricants ont été recensées** (tableau IV.2.). Ces phases, qui sont au nombre de dix huit, étaient à l'origine de l'étude (1998) les seules proposées par nos fournisseurs. Depuis, des phases spécifiques à certaines applications industrielles ou environnementales ont fait leur apparition, mais elles n'ont pas été étudiées compte tenu des délais à respecter pour la livraison de l'expérience COSAC à l'ESA (fin 2000) et du manque d'information quant à leur stabilité. Néanmoins, ces phases sont constituées d'un mélange de plusieurs phases stationnaires "classiques" qui sont recensées dans le tableau IV.2.. Par conséquent, leurs propriétés ne peuvent pas être radicalement différentes de celles des colonnes étudiées.

Nom		Phase stationnaire
Restek	Chrompack	
<u>Phases liquides</u>		
-	CP-Sil 2 CB	Squalane (100%)
MXT 1	CP-Sil 5 CB	Poly diméthyl siloxane (100%)
MXT 5	CP-Sil 8 CB	Poly diméthyl (95%)/diphényl (5%) siloxane
-	CP-Sil 13 CB	Poly diméthyl (86%)/diphényl (14%) siloxane
MXT 20	-	Poly diméthyl (80%)/diphényl(20%) siloxane
MXT 35	-	Poly diméthyl (65%)/diphényl (35%) siloxane
MXT 50	CP-Sil 24 CB	Poly diméthyl (50%)/diphényl(50%) siloxane
MXT 65	CP-TAP CB	Poly diméthyl (35%)/diphényl (65%) siloxane
MXT 1301	CP-Sil 1301	Poly diméthyl (94%)/cyanopropyl phényl (6%) siloxane
MXT 1701	CP-Sil 19 CB	Poly diméthyl (86%)/cyanopropyl phényl (14%) siloxane
MXT 200	-	Poly trifluoropropyl méthyl siloxane (100%)
MXT Wax	CP Wax	Polyéthylène glycol (100%)
<u>Phases solides</u>		
MXT Molsieve 5A	CP Molsieve 5A	Tamis moléculaire 5A
-	CP Carbobond	Tamis moléculaire carboné
MXT U PLOT	CP Porabond U	Styrène/Divinylbenzene/Ethylène
MXT Q PLOT	CP Porabond Q	glycol/Diméthylacrylate
MXT S PLOT	CP PoraPLOT S	Styrène/Divinylbenzene
MXT Alumina PLOT	CP Alumina	Styrene/Divinylbenzene/4-vinylpyridine
		Oxyde d'aluminium

**Tableau IV.2. :** Colonnes chromatographiques et phases stationnaires présélectionnées pour le système chromatographique de l'expérience COSAC.

★ Phases stationnaires écartées au préalable

Parmi ces phases stationnaires, certaines ont été au préalable écartées pour plusieurs raisons. La principale est **la présence d'eau** dans l'échantillon, qui est le composé majoritaire dans les comètes (80% en nombre de la matière volatile soit environ 40% de la masse des comètes (Greenberg, 1998)). De l'eau sera donc injectée dans les colonnes chromatographiques lors des analyses in situ, et plus particulièrement lors des premiers paliers de chauffage de l'échantillon qui verront sublimer les espèces les plus volatiles. Initialement, des pièges permettant de retirer l'eau de l'échantillon devaient être installés dans le circuit de transfert de l'échantillon vers le système chromatographique, mais du fait de la complexité technique qu'entraînait l'installation d'un tel système, cette idée a dû être abandonnée. Or, **la présence d'eau dans l'échantillon peut avoir des répercussions sur les analyses opérées avec certaines phases stationnaires**. C'est le cas des phases à base d'**oxyde d'aluminium** (DeNijs, 1981 ; Ji et Chang, 1996), également sensibles à la présence de  $C_2H_2$  (Noij et al., 1988), et des **tamis moléculaires à base d'aluminosilicate alcalins** (dont le tamis de type 5A fait partie) (Aubeau et al., 1965 ; DeZeeuw et De Nijs, 1987 ; DeZeeuw et al., 1988 ; Patzelova, 1970) avec lesquelles les temps de rétention de composés mis en présence d'eau sont modifiés par rapport aux analyses effectuées en absence d'eau. Cet effet vient du caractère hydrophile de ces phases stationnaires, qui piègent temporairement ou définitivement l'eau sur leurs sites d'adsorption. Ceux-ci ne sont alors plus disponibles pour interagir avec les autres solutés qui vont donc voir leur temps de rétention diminuer. Compte tenu de ce phénomène, ces phases ne peuvent être utilisées dans les colonnes de l'instrument sous peine de rendre impossible l'identification des composés qu'elles séparent, aucune étude quantitative n'ayant été menée jusqu'à aujourd'hui afin d'évaluer l'influence de l'eau sur la rétention. Ceci est renforcé par l'observation des dommages causés par l'eau sur la phase (Schaeffer, 1989). De plus, les oxydes d'aluminium adsorbent de manière irréversible (Noij et al., 1988) des solutés polaires ( $CH_3OH$  par exemple) que l'on cherche à identifier dans le matériau cométaire.

D'autre part, les oxydes d'aluminium sont utilisés dans **des colonnes dont la technologie n'a pas évolué depuis plusieurs années, et ce type de colonne ne résiste pas aux contraintes mécaniques imposées aux instruments spatiaux** (Do et Raulin, 1992). Par conséquent, les oxydes d'aluminium ont également été écartés de la sélection. Une fragilité similaire à celle des colonnes à oxyde d'aluminium a été observée pour une colonne chromatographique qui a longtemps été la colonne de type PLOT à polymère poreux de référence (PoraPLOT Q, Varian-Chrompack). C'est en raison de ce caractère fragile que les colonnes capillaires à polymère poreux n'ont jamais été utilisées dans le domaine spatial. Toutefois, des colonnes utilisant de nouvelles technologies de greffage du polymère sur la paroi interne de la colonne sont apparues à la fois pour les tamis moléculaires carbonés et pour les polymères poreux (DeZeeuw et al., 1998b ; Ruan et Liu, 1995 ; Shen et Fong, 1992 ; Shen et Fong, 1994). Ces procédés permettent une plus grande stabilité mécanique des phases stationnaires et préviennent d'une éventuelle décomposition de la phase (surtout pour les tamis moléculaires carbonés) lors de l'utilisation de températures d'analyse élevées. L'apparition de ces nouvelles générations de colonnes de type PLOT permet donc d'envisager leur utilisation dans un instrument spatial comme COSAC, afin de séparer les composés les plus volatils, tâche qui était dédiée jusqu'ici aux colonnes de type remplie (Akapo et al., 1999 ; Sternberg et al., 2000). **Au vu de ces considérations, les phases stationnaires solides utilisables se résument donc aux tamis moléculaires carbonés et aux polymères poreux (types Q, S et U).**

Compte tenu du fait que les phases stationnaires équivalentes entre les fabricants sont reconnues pour avoir des propriétés chromatographiques semblables, notre intérêt s'est porté sur les colonnes de la firme Restek, qui ont les diamètres de colonnes métalliques les plus petits (0,18 mm contre 0,25 mm pour la société Varian-Chrompack) ce qui leur confère de meilleures propriétés analytiques. Par conséquent, **l'ensemble des phases stationnaires**

liquides que j'ai choisi d'étudier sont celles de la marque Restek, et les rares phases fabriquées exclusivement par la société Varian-Chrompack (squalane, CP 13 Cb) n'ont pas été retenues. En effet, le squalane est fragile vis à vis des températures élevées (il se dégrade à des températures supérieures à 100°C) ce qui le pénalise comparativement à la phase 100% PDMDPS qui possède une polarité proche du squalane mais qui est beaucoup plus stable thermiquement. De plus, la colonne CP-13 Cb contient une phase qui fait partie des phases stationnaires à base de PDMDPS composant la plus grande famille de phases stationnaires (tableau IV.2.). Elle contient 14% de substituant diphényl, la situant ainsi entre des phases stationnaires des colonnes RTX 5 (5% DP) et MXT 20 (20% DP). Comme ces deux dernières colonnes ont été étudiées, la colonne CP Sil 13 Cb a été abandonnée, ses propriétés analytiques devant être comprises entre celles des deux autres colonnes. Enfin, la colonne de type MXT 1301 n'a pas été étudiée, une étude antérieure effectuée pour la mission Cassini-Huygens ayant montré les meilleures propriétés de la colonne MXT 1701 pour ce type de séparation (Aflalaye et al., 1996 ; Anguel, 1995), alors que les phases stationnaires de ces colonnes appartiennent à la même famille (PDMCPS) et que leur composition ne diffère que de 7% en quantité de substituant.

#### ★ Bilan

Grâce à cette pré-étude, le nombre de phases stationnaires pouvant être utilisées dans le système chromatographique de l'expérience COSAC est donc ramené à neuf phases liquides et quatre phases solides. Pour l'ensemble de ces phases stationnaires, et des colonnes qui les contiennent, aucunes données précises de leur comportement dans des conditions d'utilisation compatibles avec les instruments spatiaux (résistance aux contraintes environnementales, utilisation en conditions isothermes à basse température...) n'étaient disponibles, ces conditions étant différentes de celles couramment utilisées en laboratoire.

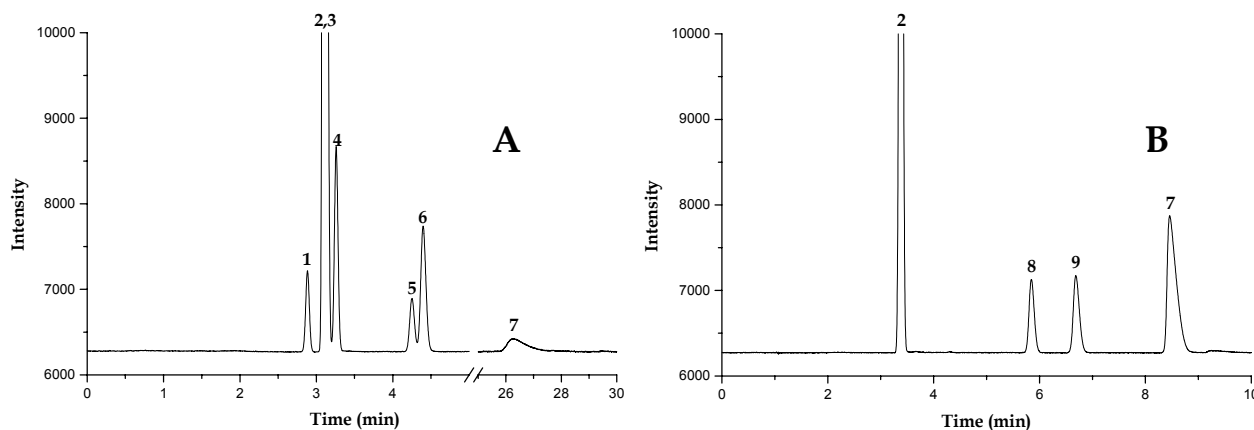
Afin d'évaluer et de comparer les propriétés des phases et des colonnes chromatographiques présélectionnées, j'ai procédé dans un premier temps à des études expérimentales visant à estimer le pouvoir de séparation des colonnes (efficacité, sélectivité) vis-à-vis des espèces d'intérêt cométaire précédemment recensées. L'objectif de cette étude est de déterminer quelles phases stationnaires sont capables d'opérer l'analyse d'une partie ou de l'ensemble de la large gamme de composés ciblés, dans les conditions de température opératoires de l'expérience COSAC. Une fois les propriétés analytiques de l'ensemble des colonnes caractérisées, il sera possible d'écarter les phases n'assurant pas un bon fonctionnement dans ces conditions opératoires, mais également les phases stationnaires redondantes afin d'en limiter le nombre, compte tenu de la nécessité de réduire au minimum le nombre de colonnes chromatographiques dans l'instrument. Le choix des colonnes chromatographiques de vol pourra alors être opéré en tenant compte des propriétés des phases restantes et des caractéristiques physiques (longueur, diamètre, épaisseur de film) des colonnes. Voyons donc les résultats obtenus.

### IV.1.2. Caractérisation des phases stationnaires solides

Trois colonnes chromatographiques à phases solides ont été caractérisées : la colonne Carbobond et les colonnes dont la phase stationnaire est un polymère poreux.

#### ★ Colonne Carbobond/Tamis moléculaire carboné

D'après les données bibliographiques, les tamis moléculaires carbonés permettent la séparation d'éléments très légers car ils ont un pouvoir de rétention très important. C'est pourquoi la colonne Carbobond est la meilleure candidate, parmi les colonnes sélectionnées, pour la séparation des espèces les plus volatiles dont les gaz permanents, compte tenu qu'elle est l'unique colonne capillaire à posséder un film de tamis moléculaire carboné. La phase stationnaire Carbobond est constituée d'un nouveau type d'adsorbant carboné qui forme une couche poreuse par des procédés de croissance in situ dans la colonne



**Figure IV.2. :** Séparation des gaz permanents et des hydrocarbures  $C_1$  et  $C_2$  obtenus avec la colonne Carbobond (25 m  $\times$  0,53 mm  $\times$  10  $\mu$ m).

Injection seringue (0,1 mL de mélange gazeux équimolaire avec  $p_{tot} = 1$  kPa) en mode split (1:300).

Instrument : HP 5890 series II. Détecteur : DCT.

Conditions opératoires : (A)  $T = 30^\circ\text{C}$  et (B)  $100^\circ\text{C}$ .  $p_i = 110$  kPa ;  $p_o = 100$  kPa.

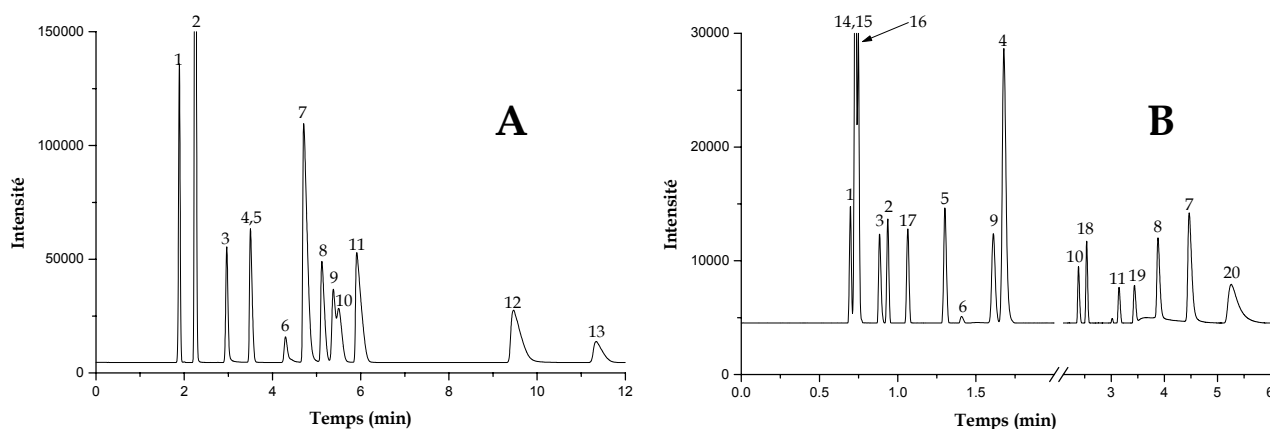
Pics : 1=Ne, 2=N<sub>2</sub>, 3=Ar, 4=CO, 5=CH<sub>4</sub>, 6=Kr, 7=C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 8=C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 9=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

(DeZeeuw et al., 1998a ; DeZeeuw et al., 1998b). Afin d'évaluer l'aptitude de cette colonne à séparer les espèces chimiques les plus volatiles ciblées par l'instrument, des tests préliminaires ont été menés sur une première colonne expérimentale. Cette étude a dû être menée car nous avons bénéficié d'une avancée technologique ayant émergé au cours du développement de l'instrument qui nous a permis, grâce à notre étroite collaboration avec la société Chrompack, d'avoir accès à ces colonnes avant leur commercialisation. Afin de tester cette colonne, des mélanges de gaz nobles et d'hydrocarbures ( $C_1$ - $C_2$ ) ont été injectés dans une colonne dont les caractéristiques ( $L=25$  m ;  $DI=0,53$  mm ;  $d_i=10$   $\mu$ m) ne répondent pas aux exigences instrumentales, mais dans des conditions de température compatibles avec celles de la mission. On constate que la séparation des composés opérée par la colonne est satisfaisante (figure IV.2.), que ce soit les gaz permanents ou les hydrocarbures légers. Ainsi, **il apparaît clairement que cette colonne est capable de remplacer avantageusement les colonnes chromatographiques qui l'ont précédé pour l'exploration spatiale**, l'efficacité de la séparation pouvant être améliorée et la durée de l'analyse réduite en optimisant les caractéristiques de cette colonne.

#### ★ Colonnes PLOT à film de polymère poreux

Les colonnes à film de polymère poreux ont été étudiées afin d'évaluer l'évolution de leurs capacités analytiques en fonction de leur polarité. Comme les polymères de type Q et U ont les polarités les plus extrêmes (le premier est apolaire et le second est polaire) des polymères présélectionnés, le polymère de type S n'a pas été étudié dans un premier temps compte tenu de sa polarité intermédiaire. Comme pour la colonne de type Carbobond, des essais préliminaires (Ribiere, 1999) ont été effectués avec les deux types de phase stationnaire, en utilisant des mélanges de composés organiques faisant partie des composés ciblés les plus volatiles.

Ces tests ont confirmé la capacité de ces colonnes à séparer les éléments ciblés et leur propriété de forte rétention, comparée à celle des films liquides (figure IV.3.). **Ces colonnes ont néanmoins une rétention insuffisante vis-à-vis des gaz permanents pour permettre leur séparation, ce qui a déjà été observé sur des colonnes similaires (Ji et al., 1999), confirmant ainsi que la colonne Carbobond précédemment présentée apparaît comme la seule candidate pour ce type d'analyse dans l'expérience COSAC.** Cependant, il faut souligner que ces mesures ont été faites à des températures supérieures aux températures opératoires de l'instrument de vol, et qu'il a été observé (derniers pics des chromatogrammes) une déformation des pics chromatographiques caractéristique d'une



**Figure IV.3. :** Séparation de composés organiques légers avec les colonnes (A) MXT U (10 m× 0,28 mm× 10 µm) et (B) Porabond Q (10 m× 0,25 mm× 1,5 µm).

Injection seringue (1 mL de mélange gazeux avec  $p_{\text{tot}}=3$  kPa) en mode split (1:300).

Instrument : PE. Détecteur : DIF.  $T=150^{\circ}\text{C}$  (A) et  $100^{\circ}\text{C}$  (B).  $p_i=150$  kPa ;  $p_o=100$  kPa.

Pics : 1=Méthane, 2=Propane, 3=Méthanol, 4=Butane, 5=Méthyl formate, 6=Ethanol, 7=Pentane, 8=Diéthyl éther, 9=Acétonitrile, 10=Acétone, 11=Méthyl acétate, 12=Hexane, 13=Ethyl acétate, 14=Ethène, 15=Ethyne, 16=Ethane, 17=Acétaldéhyde, 18=Acrylonitrile, 19=Diméthoxyméthane, 20=Méthyl Propanol.

surcharge de la phase stationnaire, sujet que nous aborderons dans le chapitre suivant. **La comparaison des données obtenues sur ces colonnes indique également qu'il ne semble pas y avoir de différences significatives de leur sélectivité pour la séparation des composés que nous ciblons.** En effet, le tableau IV.3. montre que les ordres d'élution des composés analysés sur des colonnes qui ont des caractéristiques similaires, et dans des conditions opératoires proches, sont semblables.

Afin d'obtenir des résultats permettant une comparaison claire des propriétés de ces deux phases stationnaires, deux colonnes chromatographiques possédant les mêmes caractéristiques physiques et fournies par le même fabricant ont été étudiées dans les mêmes conditions opératoires. Ces colonnes sont de type MXT U et MXT Q ayant des caractéristiques identiques ( $L=10$  m ;  $DI=0,25$  mm et  $d_i=5$  µm). Elles ont été faites sur mesure afin de respecter les contraintes instrumentales de COSAC et leurs caractéristiques ont été choisies pour être proches de celles des colonnes standards ( $10\text{ µm}<d_i<20\text{ µm}$  et  $DI\sim 0,32$  mm). Ceci permet une maîtrise de fabrication de ces nouvelles colonnes par le

	MXT U (10 m×0,28 mm×10 µm)	Porabond Q (10 m×0,25 mm×3 µm)
Conditions	$T=150^{\circ}\text{C}$ ; $p_i=150$ kPa ; $p_o=100$ kPa	$T=150^{\circ}\text{C}$ ; $p_i=120$ kPa ; $p_o=100$ kPa
Méthane	1,8	1,5
Méthanol	2,9	2,0
Méthyl Formate	3,4	2,4
Butane	3,5	2,1
Ethanol	4,2	2,7
Pentane	4,6	3,3
Diéthyl Ether	5,0	3,5
Acétonitrile	5,3	3,9
Acétone	5,4	3,5
Méthyl Acétate	5,8	3,9
Hexane	9,0	5,7
Ethyl Acétate	10,8	6,6

**Tableau IV.3. :** Temps de rétention (min) de composés analysés sur des colonnes à polymère poreux de type Q et U.



Composés	MXT U		MXT Q		Composés	MXT U		MXT Q	
	t <sub>R</sub>	N	t <sub>R</sub>	N		t <sub>R</sub>	N	t <sub>R</sub>	N
Méthane	0,28	483	0,30	554	Méthyl Formate	2,12	1473	1,66	2385
Ethane	0,34	712	0,37	843	Ethanol	3,44	2023	2,78	1672
Propane	0,54	1010	0,55	1047	Acétonitrile	4,72	1205	3,05	1783
Formaldéhyde	0,60	199	-	-	Pentane	4,80	2894	3,76	1776
Ammoniac	0,75	216	0,78	199	Acétone	5,73	2691	4,32	2344
Diméthyl éther	0,81	1454	0,82	1490	Diéthyl éther	6,13	1369	4,91	2525
Eau	0,86	1639	0,77	1314	Diméthoxyméthan	7,15	1463	5,09	1969
Butane	1,39	1321	1,26	1374	e	7,79	1737	5,28	1836
Acétaldéhyde	1,41	3059	1,12	2780	Méthyl Acétate	7,89	1380	5,13	2000
Méthanol	1,41	3059	1,18	2143	Propanol	8,32	2281	4,97	2376
					Acrylonitrile				

**Tableau IV.4.** : Temps de rétention (min) et efficacité pour des colonnes PLOT de type MXT U et Q (10 m× 0,25 mm× 5 µm) identiques. Conditions opératoires : T=90°C ; p<sub>i</sub>=150 kPa ; p<sub>o</sub>=20 kPa.

fabriquant qui est suffisante pour s'assurer de la valeur de l'épaisseur de film poreux. Ce paramètre est le plus sensible à définir au cours de la production de telles colonnes chromatographiques. De plus, contrairement aux colonnes précédemment étudiées, la température opératoire (90°C) a été ramenée à une valeur proche de celle qui sera utilisée dans l'instrument de vol. Afin de pouvoir directement comparer les propriétés des deux colonnes, la même série de composés a été injectée dans les mêmes conditions opératoires.

Le premier fait notable est l'existence d'une asymétrie des pics chromatographiques pour les deux colonnes. Ils possèdent une traînée, souvent présente dans le cas des phases stationnaires solides (Gough et Simpson, 1970). D'après des études théoriques (Jaulmes et al., 1984a ; Jaulmes et al., 1984b), cette traînée est le résultat d'une surcharge de la colonne chromatographique (la quantité de composé injectée est bien supérieure au nombre de sites d'adsorption présents dans le tronçon de colonne dans lequel s'opère la séparation chromatographique). Des méthodes de détermination du temps de rétention réel de pics asymétriques existent (Wicar et al., 1971) mais j'ai choisi de considérer le temps de rétention des composés analysés comme étant le temps mesuré au sommet des pics chromatographiques, tout en réduisant au minimum la quantité de composé injectée afin de limiter la surcharge des films poreux. De plus, l'efficacité des colonnes a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics et des temps de rétention mesurés, bien que la forme du pic ne soit pas gaussienne.

Les temps de rétention et les efficacités correspondantes, mesurés sur les deux colonnes sont présentés dans le tableau IV.4. Comme précédemment, nous constatons que l'ordre d'élution des composés est similaire entre les deux colonnes. En revanche, malgré une vitesse moyenne de gaz vecteur légèrement plus grande pour la colonne MXT Q, les temps de rétention des composés étudiés sont plus faibles que ceux mesurés avec la colonne MXT U, confirmant que **le polymère U a un pouvoir de rétention supérieur à celui du polymère Q** et ce, indépendamment de la polarité des composés analysés (alcane, alcools...). De plus, il apparaît que **l'efficacité**, bien qu'estimée de manière grossière en raison de la non linéarité de l'analyse, **reste comparable entre les deux colonnes pour l'ensemble des composés étudiés**. Aussi, c'est la différence de temps de rétention entre les solutés qui doit être privilégiée afin d'opérer la meilleure séparation possible, ce que permet le pouvoir de rétention du polymère U, plus important que celui du polymère Q. **Il semble par conséquent, qu'en dépit de propriétés semblables, le polymère U soit le plus adapté pour opérer la séparation des molécules organiques et inorganiques les plus volatiles.**

### IV.1.3. Caractérisation des phases stationnaires liquides

J'ai entrepris d'étudier les neuf phases stationnaires liquides présélectionnées afin d'en déterminer les propriétés analytiques vis à vis des espèces chimiques qui sont susceptibles d'être analysées par l'expérience COSAC, car les informations disponibles sur le fonctionnement de ces phases dans les conditions opératoires (T, P) de l'instrument de vol sont peu nombreuses. **Le but de cette étude est d'évaluer :**

- la capacité des phases stationnaires à séparer une même gamme de composés.
- l'efficacité des colonnes.
- l'influence de l'évolution des conditions opératoires sur leur capacité d'analyse.

Toutes les colonnes testées ainsi que leurs caractéristiques sont recensées dans le tableau IV.5.. Pour permettre une comparaison directe des résultats, j'ai choisi :

- des colonnes possédant les mêmes caractéristiques physiques.
- de n'utiliser qu'un seul chromatographe, de manière à effectuer les mesures dans des conditions strictement identiques pour toutes les colonnes.

Nom	Caractéristiques physiques			T d'utilisation (d'après fabricant)
	L (m)	DI (mm)	d <sub>f</sub> (μm)	
MXT 1	10	0,18	0,4	-60°C → 300/350°C
RTX 5	10	0,18	0,4	-60°C → 300/350°C
RTX 20	10	0,18	0,4	-20°C → 300/320°C
MXT 35	10	0,18	0,4	0°C → 300/320°C
MXT 50	10	0,18	0,4	0°C → 300/320°C
RTX 65	10	0,18	0,4	20°C → 370°C
MXT 1701	10	0,18	0,6	-20°C → 270/280°C
MXT 200	10	0,18	0,4	-20°C → 310/330°C
MXT Wax	10	0,18	0,6	40°C → 220/240°C

**Tableau IV.5. :** Principales caractéristiques des colonnes utilisées au cours de l'étude de comparaison

#### IV.1.3.a. Protocole d'étude

Afin d'évaluer les capacités analytiques de ces phases stationnaires, **j'ai procédé à l'étude des colonnes chromatographiques aux températures extrêmes que devrait pouvoir utiliser l'expérience COSAC durant l'analyse in situ, c'est à dire 30°C et 60°C.**

**La première partie de cette étude a consisté à mesurer l'évolution de l'efficacité des colonnes chromatographiques en fonction de la vitesse du gaz vecteur** afin, principalement, de déterminer la vitesse optimale d'utilisation de ces colonnes, mais également pour évaluer leur comportement en fonction de la température opératoire. Cette étude a été menée sur le même instrument (PE Autosystem, détecteur = DIF, Injection split (split ratio≈1:200)) à l'aide de trois composés (hexane, méthyl propionate et butyronitrile) représentatifs des familles chimiques ciblées par l'expérience, et qui ont des propriétés physico-chimiques et des rétentions chromatographiques très différentes.

**Dans un second temps**, après avoir déterminé une pression de gaz vecteur en tête de colonne proche de l'optimale pour l'ensemble des colonnes et s'y être fixé, **j'ai étudié la sélectivité des colonnes**, en y injectant un à un une série de composés (~ 30), à la fois à 30°C et 60°C (p<sub>0</sub>=100 kPa). Les composés injectés sont identiques d'une colonne à l'autre de manière à pouvoir procéder à une comparaison directe et stricte des résultats obtenus entre les différentes colonnes. Ils ont été sélectionnés dans la liste des composés potentiellement présents dans le noyau cométaire pour leur représentativité, tant en terme de familles chimiques que de propriétés physico-chimiques (voir le tableau IV.9.). **La comparaison entre les colonnes a été opérée en mesurant les temps de rétention ainsi que l'efficacité de**

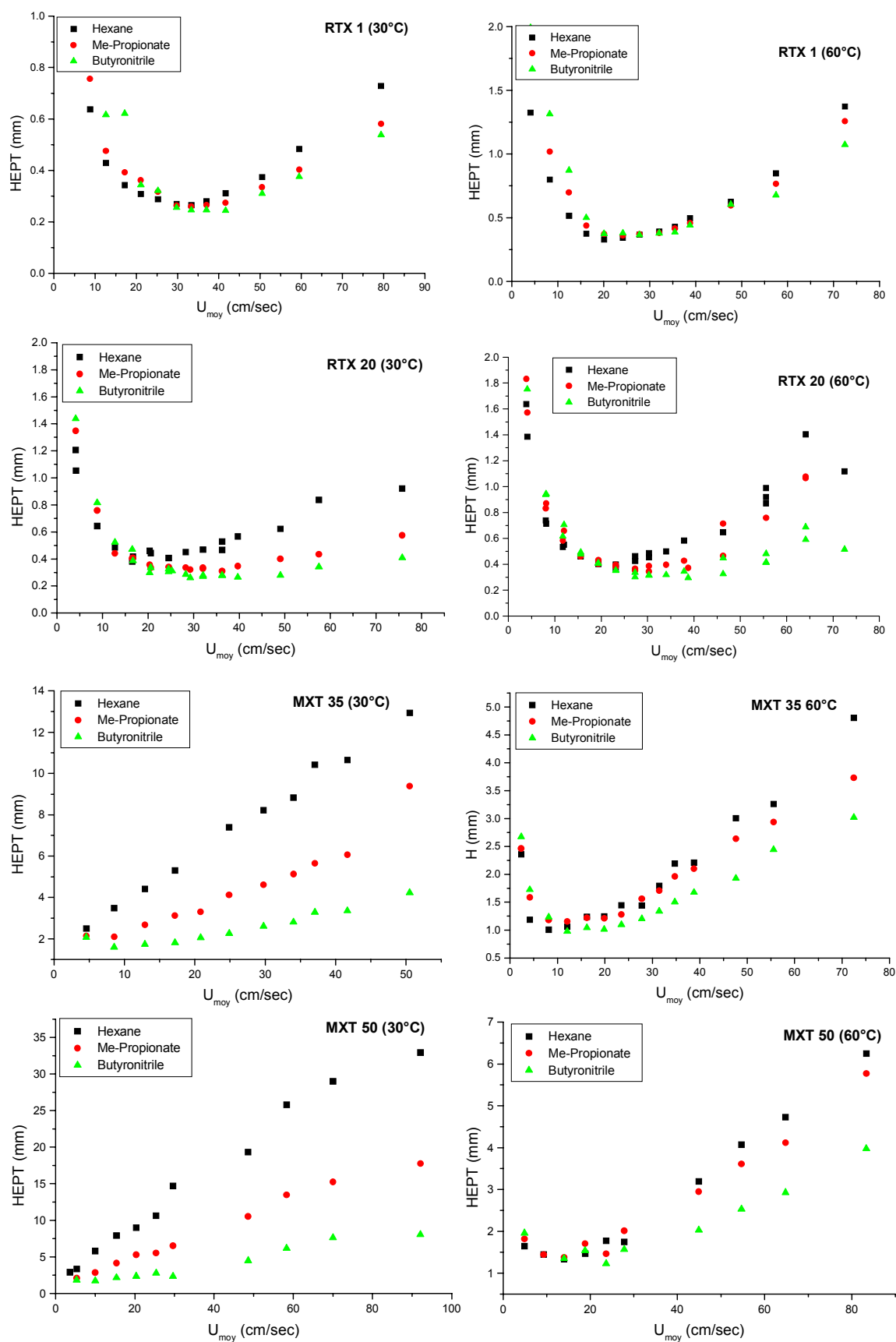
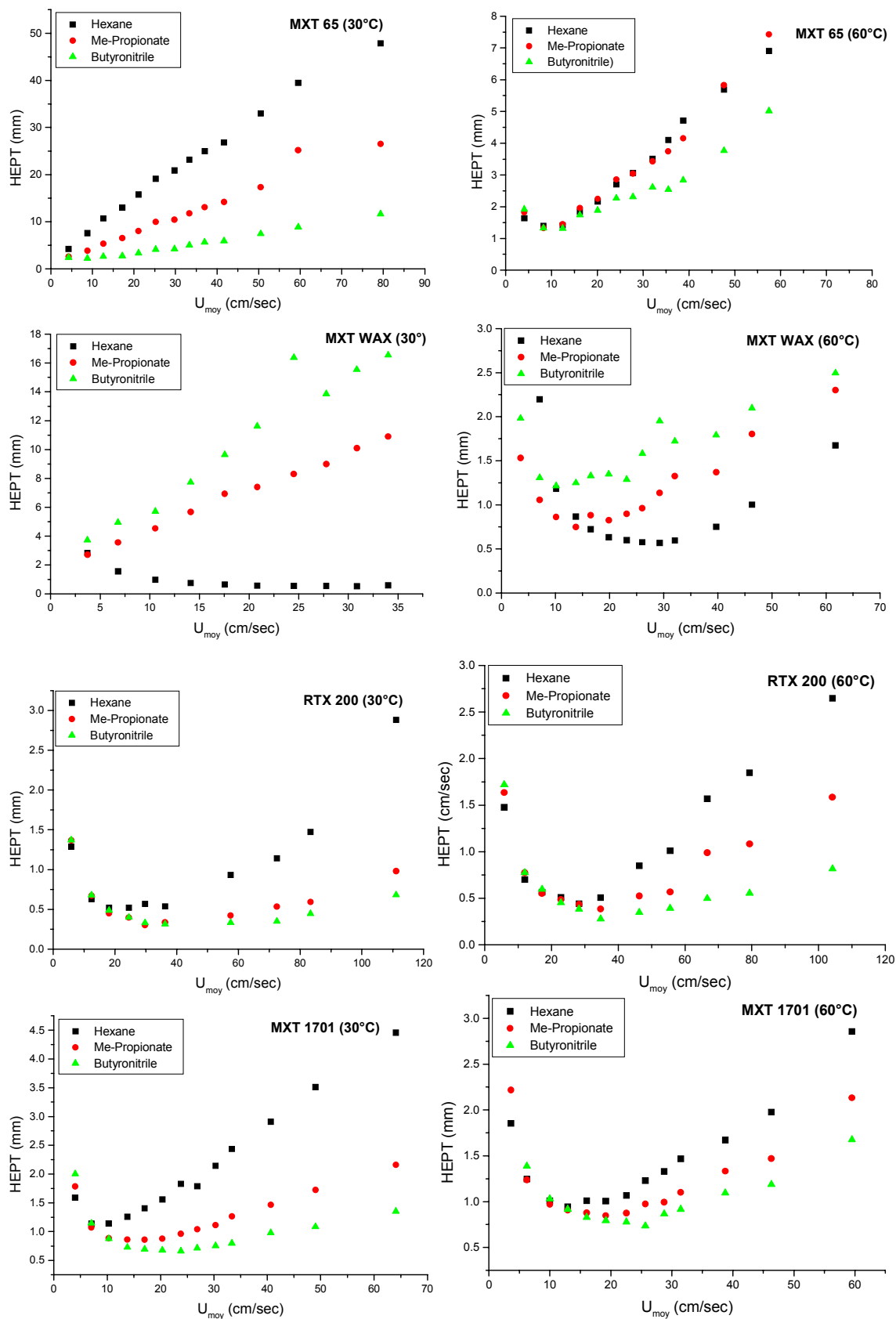


Figure IV.4. : Points expérimentaux obtenus lors de la mesure de l'évolution de l'efficacité des colonnes à phase stationnaire liquide étudiées en fonction de la vitesse de gaz vecteur.



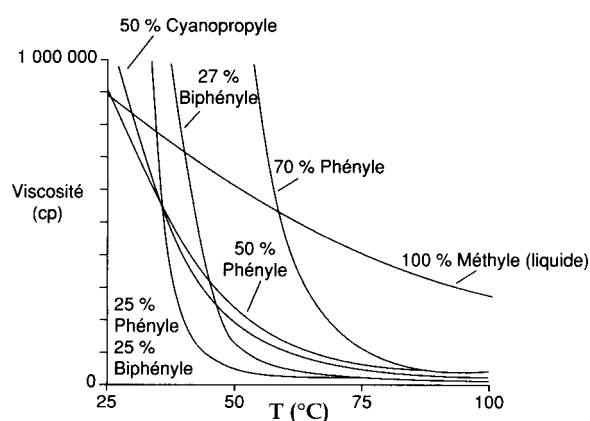


Figure IV.5. : Evolution de la viscosité des phases stationnaires liquides avec la température (d'après Bartle et al., 1987).

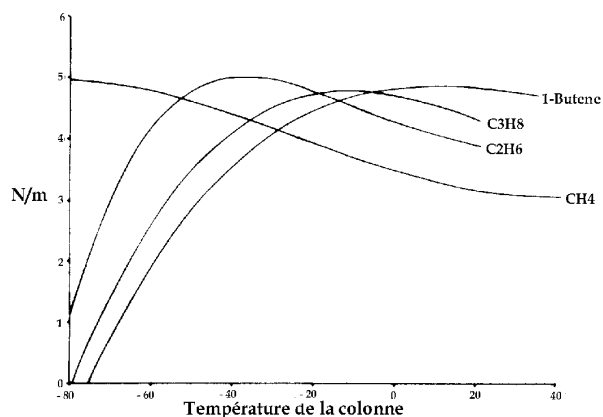


Figure IV.6. : Evolution de l'efficacité d'une colonne capillaire ayant une phase à base de PDMS avec la température de la colonne (adapté de Stark et Larson, 1982).

la colonne pour chaque produit injecté. Chaque mesure a été répétée au moins deux fois afin de s'assurer des résultats.

#### IV.1.3.b. Résultats

##### ★ Evolution de l'efficacité en fonction des conditions opératoires

La figure IV.4. présente les courbes d'évolution de l'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques en fonction de la vitesse du gaz vecteur (excepté pour la colonne RTX 5 dont le comportement est proche de celui de la colonne RTX 1). En observant l'ensemble des courbes, on constate qu'elles ont deux comportements bien distincts :

- dans la majorité des cas, où les courbes possèdent un minimum, les données expérimentales répondent aux modèles théoriques décrivant l'évolution de l'efficacité en fonction de la vitesse de gaz vecteur (Equation 3.8.).
- les courbes obtenues à 30°C avec les colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX ne possèdent pas de minimum pour des valeurs de la vitesse de gaz vecteur. Pour ces valeurs, la HEPT devrait théoriquement tendre vers une valeur infinie. De plus, elles ne s'ajustent pas aux modèles théoriques, s'apparentant plus à des fonctions linéaires. Toutefois, lorsque la température est augmentée jusqu'à 60°C, le comportement de ces colonnes redevient cohérent avec la théorie.

##### ★ Interprétation du comportement des phases en fonction de la température

Comment peut s'expliquer le comportement observé ? D'après les données expérimentales, il apparaît qu'il est corrélé au changement de la température opératoire. Si on se réfère aux températures d'utilisation des colonnes chromatographiques (tableau IV.5.), recommandées par les fabricants, on constate que les colonnes dont le comportement est singulier ont une température minimale d'utilisation proche, voire supérieure (MXT WAX) à 30°C, ce qui indique que les "basses" températures influent sur le bon comportement des phases stationnaires liquides. Celles-ci sont en réalité des gommes visqueuses, plutôt que de véritables films liquides. **Il est donc vraisemblable que la viscosité de ces phases augmente lorsque la température diminue**, comme l'a montré Bartle (Bartle et al., 1987)(figure IV.5.) pour certaines phases stationnaires, jusqu'à un point où la phase se cristallise pour devenir solide. Ceci a pour effet de modifier la structure de la phase stationnaire et donc, l'échange du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile. La résistance au transfert de masse des solutés augmente par conséquent et devient le processus prédominant d'élargissement des pics chromatographiques. C'est ce qui explique que les courbes obtenues à 30°C ont une forme proche de la linéarité, traduisant le fait que c'est le second terme de l'équation de Golay (lié au transfert de masse) qui est le plus important sur l'ensemble de la gamme de vitesse de gaz vecteur. Cette influence de la température sur

Colonne	Hexane		Méthyl Propionate		Butyronitrile	
	30°C	60°C	30°C	60°C	30°C	60°C
MXT 20	0,010 (0,001)	0,021 (0,004)	0,0056 (0,0005)	0,024 (0,003)	0,0031 (0,0005)	0,008 (0,002)
MXT 35	0,23 (0,01)	0,072 (0,004)	0,16 (0,02)	0,049 (0,004)	0,067 (0,004)	0,041 (0,002)
MXT 50	0,35 (0,02)	0,080 (0,002)	0,19 (0,01)	0,067 (0,005)	0,087 (0,008)	0,044 (0,004)
MXT 65	0,57 (0,08)	0,125 (0,003)	0,35 (0,03)	0,131 (0,008)	0,143 (0,003)	0,075 (0,008)

**Tableau IV.6. :** *Pente ( $\text{mm.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ ) des courbes d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse moyenne de gaz vecteur pour les fortes valeurs de  $u$ .*

l'efficacité a déjà été étudiée de manière quantitative sur une colonne OV-1 dont la phase stationnaire est le PDMS (Stark et Larson, 1982). Elle a permis de montrer que la température de cristallisation du PDMS est comprise entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $-120^{\circ}\text{C}$  et de déterminer le seuil de la chute de l'efficacité (figure IV.6.). En revanche aucune étude n'a été publiée sur un tel phénomène pour d'autres phases stationnaires telles que les PDMDPS.

**D'après les mesures que j'ai effectuées, on observe que la perte d'efficacité est d'autant plus importante pour ces phases que la quantité de substituant DP augmente**, ce qui est bien corrélé avec les mesures effectuées par Bartle (figure IV.5). En effet, la valeur de la pente des courbes d'évolution de la HEPT aux vitesses de gaz vecteur les plus importantes augmente avec l'accroissement de la quantité de DP dans la phase (tableau IV.6.). On observe cette augmentation entre les différentes phases de PDMDPS aussi bien à  $30^{\circ}\text{C}$  qu'à  $60^{\circ}\text{C}$ , même si l'effet est plus restreint à  $60^{\circ}\text{C}$ , ce qui indique que la viscosité de ces phases augmente avec la quantité de substituant DP. Enfin, un accroissement significatif de la pente est observé pour les colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX lorsque l'on passe de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $60^{\circ}\text{C}$ , ce qui prouve à nouveau l'influence de la température sur la viscosité des phases stationnaires contenues dans ces colonnes. Par conséquent, **on peut en déduire que la température de cristallisation de ces dernières se situent entre  $60^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$  et qu'elle croît avec le pourcentage de DP pour les phases composées de PDMDPS.**

La répercussion principale sur l'analyse de cette cristallisation à basse température de certaines phases stationnaires est que les HEPT absolues mesurées sont significativement plus grandes pour les colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX que pour les autres, indiquant une efficacité plus faible des phases qu'elles contiennent. **Par conséquent, l'utilisation de ces colonnes, et plus particulièrement à  $30^{\circ}\text{C}$ , n'est pas compatible avec une analyse efficace.** Ces colonnes pourraient toutefois être utilisées à  $30^{\circ}\text{C}$  dans des conditions d'efficacité tolérables si des vitesses de gaz vecteur très faibles étaient employées. Mais ceci reviendrait à augmenter les temps de rétention des composés de manière importante, ce qui n'est pas compatible avec une analyse rapide. On peut également remarquer qu'à  $60^{\circ}\text{C}$ , bien que l'évolution de l'efficacité de ces colonnes avec la vitesse de gaz vecteur ait retrouvé un comportement cohérent avec la théorie de Golay, la HEPT augmente plus rapidement aux grandes vitesses de gaz vecteur que celle des autres colonnes étudiées (même si l'effet est plus modéré avec la colonne MXT WAX). Ceci peut à nouveau s'expliquer par un transfert de masse du soluté rendu plus difficile par une viscosité importante des phases stationnaires. De plus, l'efficacité optimale (tableau IV.7.) est supérieure à celle mesurée avec les autres colonnes pour l'ensemble des espèces retenues.

#### ★ Vitesses optimales du gaz vecteur

**L'autre type d'information que permettent d'apporter les courbes d'évolution de la HEPT concernent les vitesses optimales d'utilisation du gaz vecteur. Dans le cas des colonnes non concernées par la cristallisation de leur phase dans la gamme de température étudiée ( $30^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ ), dont le fonctionnement est cohérent avec la théorie dans toute la gamme de température, les vitesses optimales d'utilisation sont relativement proches et**

T (°C)	Hexane				Methyl propionate				Butyronitrile			
	$\bar{u}$ (cm.sec <sup>-1</sup> )		H (mm)		$\bar{u}$ (cm.sec <sup>-1</sup> )		H (mm)		$\bar{u}$ (cm.sec <sup>-1</sup> )		H (mm)	
	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60
RTX 1	33	23	0,26	0,34	33	25	0,26	0,36	36	25	0,25	0,36
RTX 20	25	23	0,43	0,43	36	30	0,32	0,36	38	33	0,28	0,32
MXT 35	-	10	-	1,08	-	13	-	1,17	-	16	-	1,03
MXT 50	-	14	-	1,40	-	14	-	1,40	-	20	-	1,53
MXT 65	-	12	-	1,40	-	12	-	1,40	-	12	-	1,40
MXT WAX	-	29	-	0,57	-	19	-	0,84	-	13	-	1,25
RTX 200	28	29	0,52	0,47	41	35	0,33	0,42	44	45	0,33	0,35
MXT 1701	10	15	1,13	0,97	18	19	0,87	0,87	24	23	0,67	0,77

Tableau IV.7. : Vitesse de gaz vecteur et HEPT optimales mesurées à partir des courbes de la figure IV.4.

comprises entre 10 et 38 cm.sec<sup>-1</sup> à 30°C et 15 et 33 cm.sec<sup>-1</sup> à 60°C pour les trois composés (tableau IV.7.). Une valeur unique de vitesse optimale ne peut être trouvée pour l'ensemble des composés car les courbes d'évolution de la HEPT dépendent du facteur de rétention des composés. Néanmoins, dans les gammes de vitesse de gaz vecteur observées, on constate que la HEPT absolue des colonnes varie peu, comparée aux variations observées aux vitesses faibles ou importantes, et ce, pour l'ensemble des composés retenus (à l'exception de l'hexane sur la colonne MXT 1701 à 30°C). **Cette propriété est importante car elle permet l'utilisation d'une large gamme de vitesse linéaire de gaz vecteur sans perte significative d'efficacité**, ce qui est avantageux dans le cadre de l'association de plusieurs de ces colonnes en parallèle.

Pour les quatre autres colonnes, ne fonctionnant correctement qu'à 60°C, on constate que les colonnes possédant des phases à base de PDMDPS ont des vitesses d'utilisation optimales comprises entre 10 et 20 cm.sec<sup>-1</sup>, alors que la colonne WAX a un comportement s'apparentant à celui des colonnes fonctionnant correctement. Toutefois, d'une colonne à une autre et d'un composé à un autre, la perte d'efficacité absolue dans cet intervalle s'avère dans la majorité des cas supérieure à celle observée précédemment. Par conséquent, l'utilisation de ces colonnes s'avère plus contraignante du point de vue de la détermination de la pression en tête de colonne opératoire à utiliser.

Par conséquent, **il apparaît d'après cette étude que l'efficacité des colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX n'est pas optimale dans la gamme de température opératoire de l'expérience COSAC**, notamment aux températures les plus basses. De plus, la perte rapide d'efficacité de ces colonnes à des vitesses plus importantes que la vitesse optimale peut fortement dégrader la qualité de l'analyse en cas de variation de la régulation de pression dans le système chromatographique de l'expérience COSAC. Par conséquent, **l'utilisation des colonnes MXT 1, 5, 20 et 1701 semble préférable**.

#### ★ Efficacité des colonnes dans des conditions opératoires fixées

Cependant, cette étude s'est limitée à trois composés, qui, bien qu'ils soient de nature différente, peuvent ne pas représenter le comportement de l'ensemble des composés ciblés pour l'expérience. C'est pourquoi j'ai mené cette seconde partie de l'étude pour confirmer les observations précédentes. A cette fin, une pression en tête de colonne unique devait être choisie afin de pouvoir comparer les performances des colonnes dans les mêmes conditions opératoires. J'ai donc décidé de sélectionner de manière à ce que l'efficacité des colonnes MXT 1, 5, 20 et 1701, qui fonctionnent correctement à 30°C et 60°C, soit privilégiée. D'après l'étude précédente, les pressions de gaz vecteur en tête de colonne

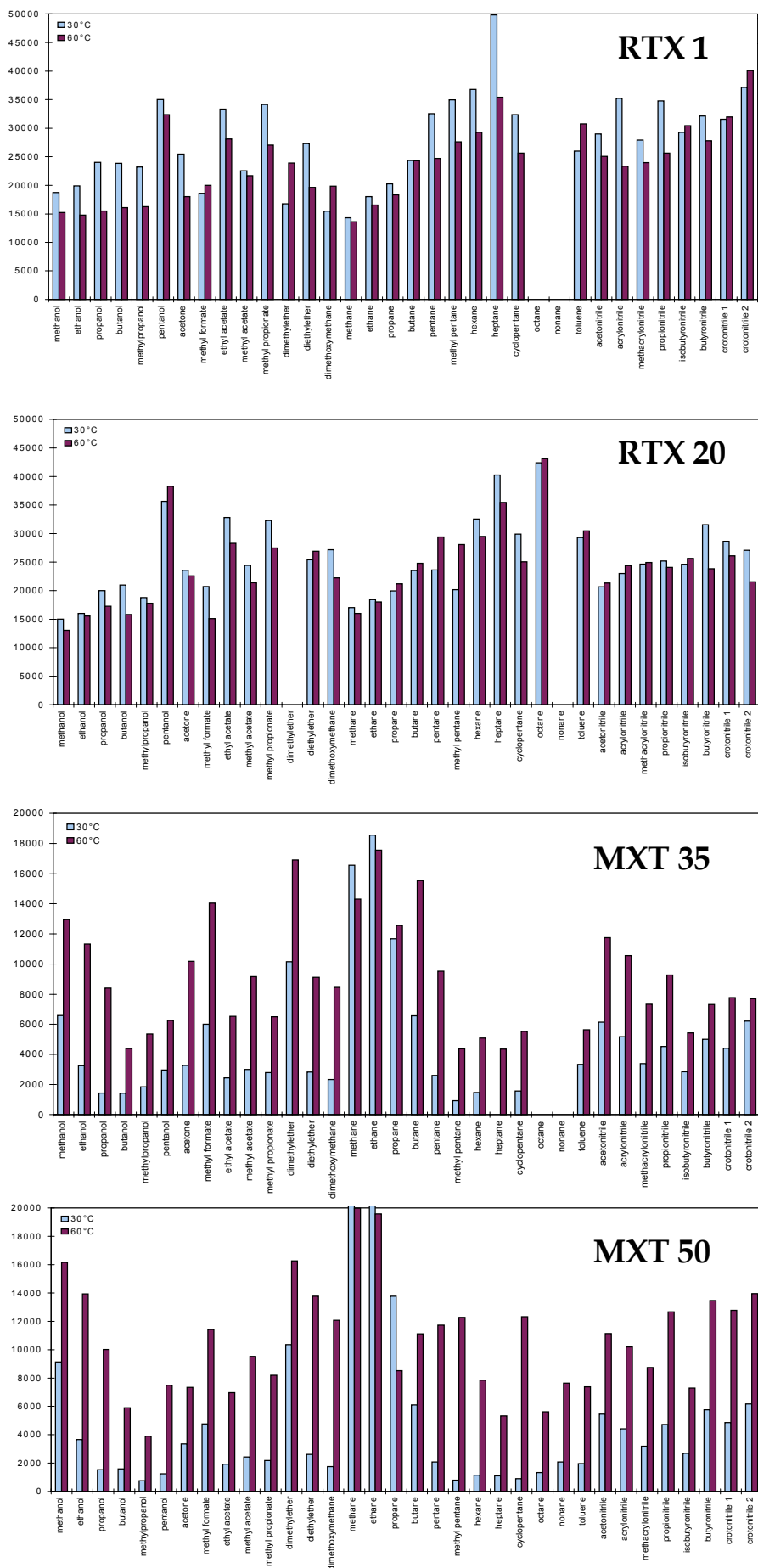
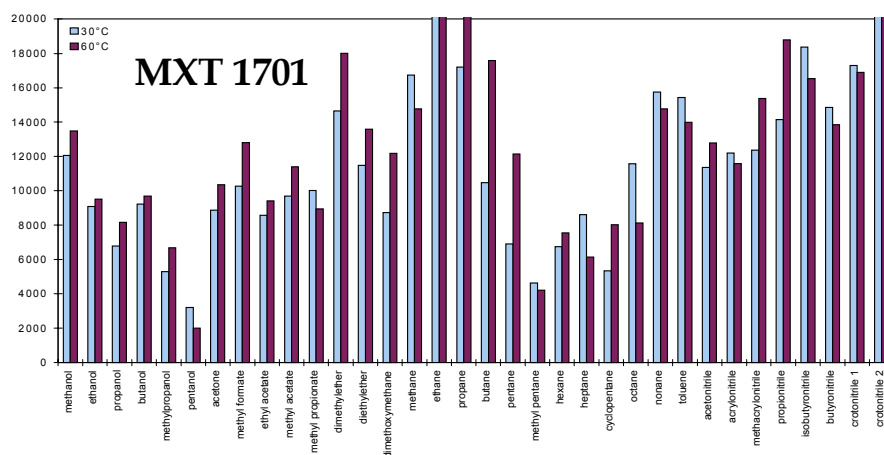
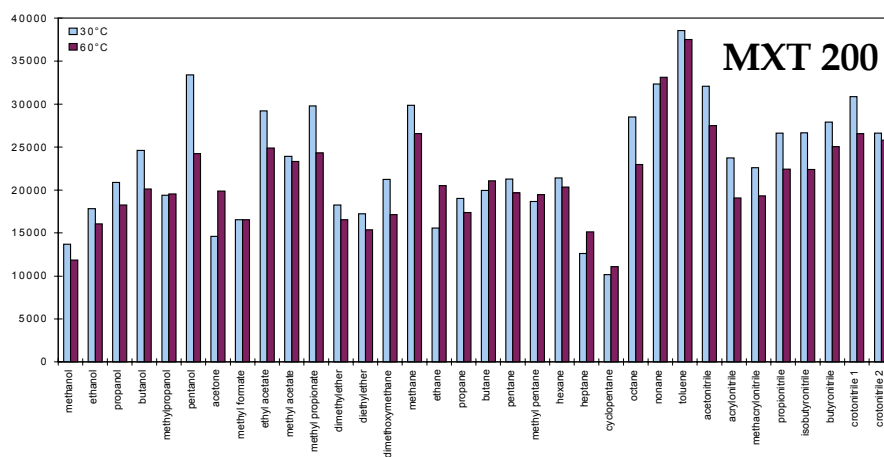
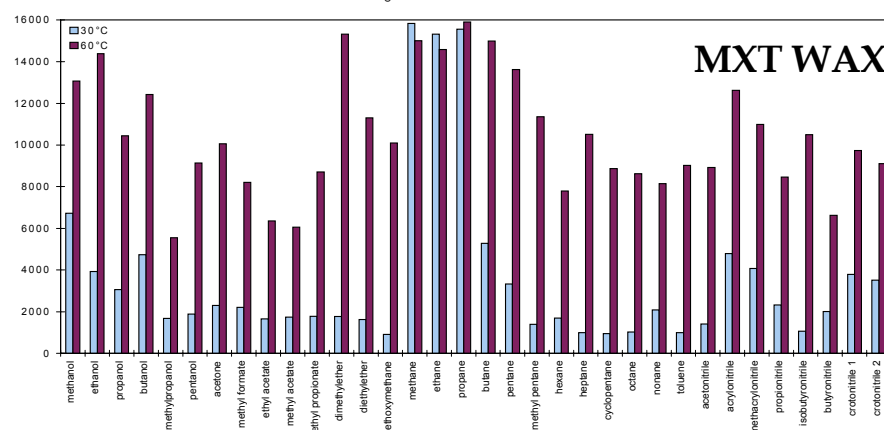
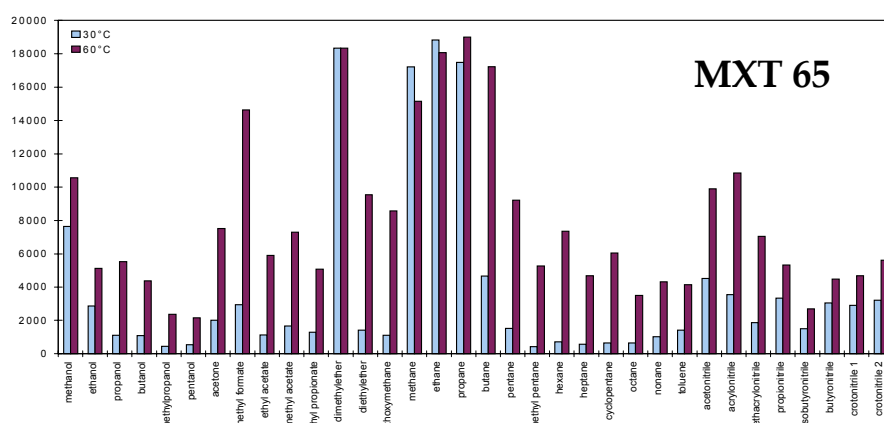
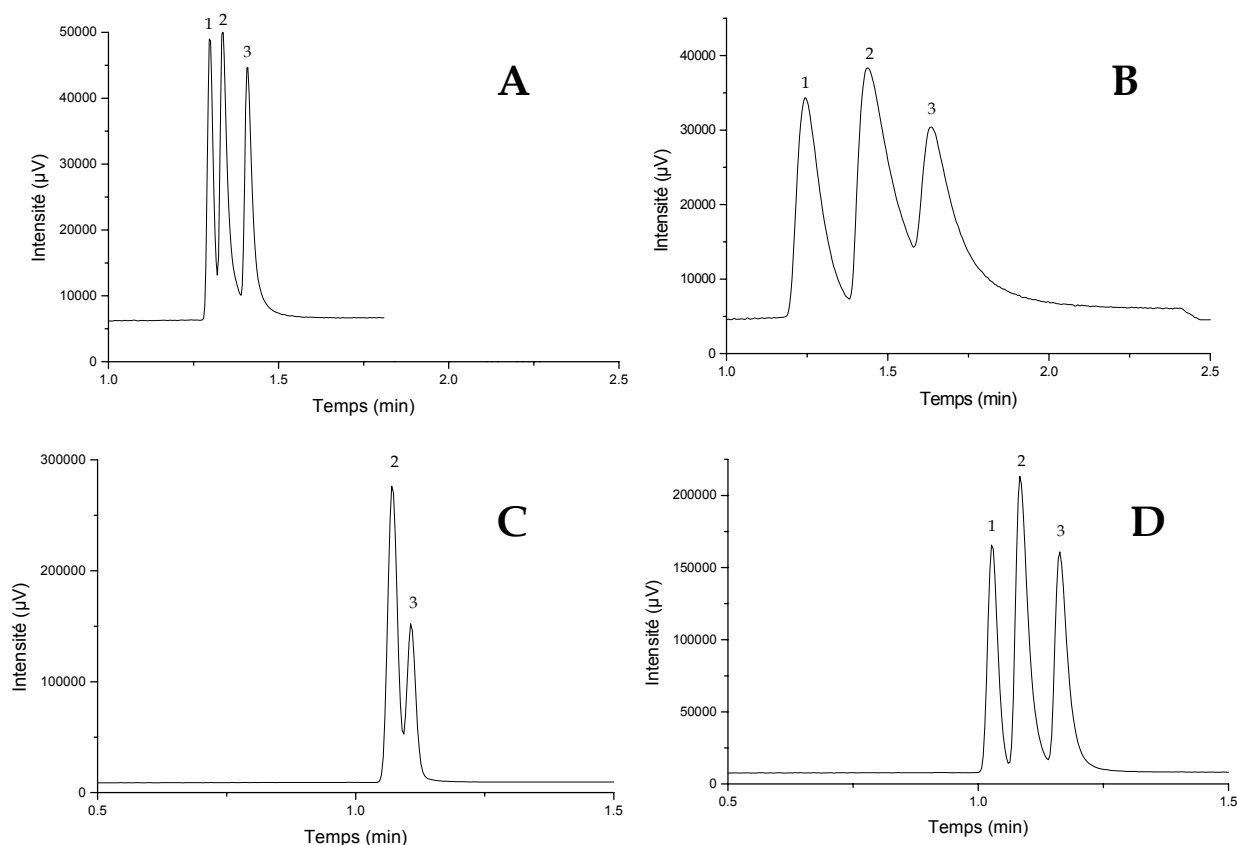


Figure IV.7. : Evolution de l'efficacité des colonnes à film liquide étudiées en fonction de la température.







**Figure IV.8. :** Séparation de trois composés sur la colonne MXT 20 à 30°C (A) et 60°C (C) et sur la colonne MXT 65 à 30°C (B) et 60°C (D). Instrument : PE Autosystem. Pics : 1=Diéthyléther, 2=Propan-2-ol et 3=Acétone. Conditions :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=100$  kPa.

correspondant aux vitesses optimales extrêmes ont été déterminées. Elles sont comprises entre 130 kPa et 160 kPa pour ces quatre colonnes. De plus, on constate que l'efficacité de ces dernières est globalement meilleure aux vitesses les plus importantes (tableau IV.7.). **J'ai donc décidé de fixer la pression à 150 kPa de manière à obtenir une efficacité globale optimale et une vitesse d'analyse rapide**, sans pour autant trop défavoriser les colonnes et les espèces pour lesquelles l'efficacité optimale est obtenue à des pressions plus réduites (auquel cas j'aurais choisi la pression extrême, c.à.d. 160 kPa). Les efficacités mesurées dans ces conditions pour l'ensemble des colonnes sont présentées dans la figure IV.7. alors que les facteurs de rétention sont compilés dans le tableau IV.8.

**Concernant l'efficacité, on constate les mêmes différences que précédemment entre les différentes colonnes pour l'ensemble des composés étudiés.** Les colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX voient leur efficacité chuter entre 60°C et 30°C (excepté pour le méthane, l'éthane et le propane qui sont des composés non ou très peu retenus, pour lesquels l'efficacité ne dépend que de l'appareillage et de leur diffusion dans le gaz vecteur) alors que pour les autres colonnes, celle-ci reste stable à quelques exceptions près. **Ceci prouve donc que la perte d'efficacité n'est pas liée à une famille de composés spécifique mais bien à la température d'utilisation des phases stationnaires**, tendant ainsi à confirmer l'hypothèse faite sur la température de cristallisation des phases stationnaires. On peut noter que la perte d'efficacité à 30°C a déjà été observée avec une colonne dont la phase est similaire à celle de la MXT 50 (Grall et Sacks, 1999), mais aucune étude n'a évalué cet effet pour l'ensemble des phases de PDMDPS. **La conséquence de cette perte significative d'efficacité est que la largeur des pics chromatographiques augmente en proportion plus rapidement que le temps de rétention des espèces analysées (voir définition de N, équation 3.10.) avec la**

Colonne	Résolution				Efficacité (N)			
	MXT 20		MXT 65		MXT 20		MXT 65	
Température (°C)	30	60	30	60	30	60	30	60
Diéthyléther	1,05	-	1,07	1,16	23750		1205	10285
Propanol	1,61	1,10	0,95	1,70	16033	12901	736	8884
Acétone	-	-	-	-	16079	16295	956	9296

**Tableau IV.8. :** Mesure de l'efficacité et de la résolution des espèces analysés sur la figure IV.7.

décroissance de la température, menant ainsi à une diminution importante de la résolution des pics chromatographiques. Cet effet est illustré par la figure IV.8. et le tableau IV.8. d'après lesquels, on observe une décroissance de la résolution avec la colonne MXT 65 en passant de 60°C à 30°C qui est due à la forte diminution de l'efficacité (d'un facteur 10) de la colonne. Au contraire, on observe une diminution de la résolution pour la colonne MXT 20 en passant de 30°C à 60°C, mais compte tenu que l'efficacité reste similaire entre les deux températures, ceci ne peut être attribué qu'à une modification de la rétention relative des deux composés.

Par conséquent, **pour les colonnes dont l'efficacité reste relativement stable en passant de 30°C à 60°C, la résolution devrait être globalement conservée sur tout l'intervalle de température, ce qui est un facteur intéressant pour le contrôle de la séparation des composés par ces colonnes, puisque la température opératoire de l'instrument de vol ne sera pas connue précisément avant sa mise en route**, une fois RoLand posé sur P/Wirtanen. Enfin, il peut être souligné que les valeurs absolues de l'efficacité mesurées à 60°C sont globalement comparables d'une colonne à une autre en dépit d'une pression opératoire qui n'est pas des plus favorables pour la majorité des colonnes. **Par conséquent, à cette température, l'efficacité est un paramètre qui ne permet plus de différencier les colonnes entre elle, et c'est la rétention des espèces étudiées qui devient le paramètre clé de la sélection des colonnes.**

#### ★ Sélectivité des colonnes dans des conditions opératoires fixées

Le dernier élément nécessaire à la comparaison des colonnes à film liquide est donc la rétention des composés puisque, comme nous l'avons présenté au chapitre III, la séparation dépend à la fois de l'efficacité (cinétique) et de la rétention (thermodynamique). Les facteurs de rétention des composés étudiés sont regroupés dans le tableau IV.9. de manière à comparer directement la rétention des composés par les colonnes en s'affranchissant des différences de débit de gaz vecteur. D'après ce tableau, on observe en premier lieu que l'ordre d'élution des espèces ne varie pas avec la température pour une colonne donnée, à de rares exceptions près, qui correspondent généralement à des composés qui ont des temps de rétention très proches. Par conséquent, leur inversion n'est pas significative d'une évolution de la sélectivité des phases stationnaires avec la température, comme celle mise en évidence par Ashes (Ashes et Haken, 1973) et Aerts (Aerts et al., 1986). Ces derniers ont néanmoins mené leurs études sur des plages de température plus importantes que celle de l'étude que j'ai menée. Cette propriété est intéressante puisqu'elle indique que l'ordre d'élution des composés élués par ces colonnes ne varie pas dans la gamme de température 30°C-60°C ce qui devrait faciliter l'interprétation des données de l'instrument de vol pour lequel la température opératoire exacte n'est pas connue. De plus, on constate que pour l'ensemble des colonnes à film liquide, la séparation des composés peu retenus, tels que les alcanes possédant de un à trois atomes de carbone, est difficile compte tenu de leur trop faible rétention sur ces colonnes (figure IV.9.). Seules des colonnes longues ayant des épaisseurs de phase importantes et travaillant à température sub-ambiante peuvent permettre d'y arriver (Hutte et al., 1990). **Par conséquent, les colonnes à polymère poreux sont mieux adaptées à cette tâche pour l'expérience COSAC.**

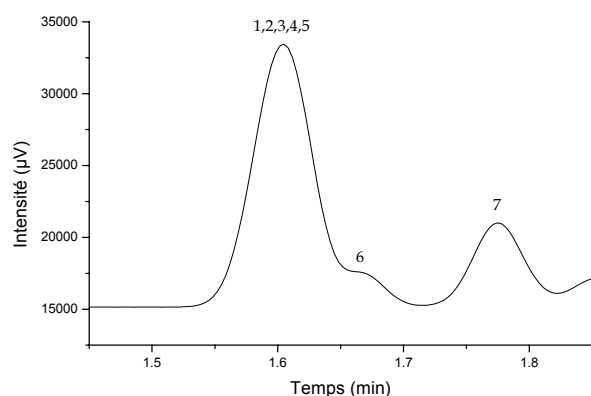
Colonne	RTX 1		RTX 5		MXT 20		MXT 35		MXT 50		MXT 65		MXT 1701		MXT WAX		RTX 200	
T (°C)	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60
Méthane	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ethane	0,015	0,014	0,012	0,020	0,037	0,012	0,000	0,000	0,007	0,008	0,000	0,012	0,021	0,019	0,000	0,000	0,000	0,017
Propane	0,061	0,057	0,051	0,043	0,073	0,035	0,025	0,024	0,033	0,022	0,013	0,024	0,094	0,048	0,011	0,000	0,018	0,017
Diméthyl éther	0,106	0,071	-	-	0,146	0,070	0,100	0,060	-	-	-	0,072	0,250	0,125	0,096	-	-	0,052
Méthanol	0,182	0,100	0,192	0,087	0,207	0,081	0,250	0,119	0,290	0,126	0,334	0,156	0,875	0,346	5,713	1,990	0,182	0,086
Butane	0,197	0,114	0,176	0,104	0,183	0,081	0,113	0,060	0,099	-	0,089	0,048	0,281	0,144	0,043	0,050	0,091	0,034
Méthyl formate	0,258	0,129	0,278	0,129	0,341	0,093	0,363	0,179	0,417	0,184	0,550	0,192	0,813	0,356	1,543	0,740	0,382	0,190
Ethanol	0,379	0,186	0,402	0,162	0,463	0,174	0,500	0,214	0,635	0,243	0,681	0,287	1,719	0,615	7,872	2,600	0,364	0,172
Acétonitrile	0,439	0,200	0,556	0,231	0,951	0,349	1,188	0,464	1,599	-	1,908	0,655	3,073	1,144	11,372	4,430	1,618	0,638
Acétone	0,500	0,214	0,574	0,312	0,780	0,291	0,838	0,345	1,138	0,424	0,949	0,482	2,094	0,808	2,511	1,130	1,327	0,500
Propanol	0,591	0,257	0,612	0,234	0,695	0,244	0,713	0,286	0,725	0,330	0,734	0,347	2,469	0,846	7,500	2,450	0,564	0,224
Pentane	0,606	0,271	0,526	0,227	0,354	0,186	0,350	0,167	0,283	0,140	0,228	0,115	0,823	0,365	0,096	0,100	0,218	0,121
Diéthyl éther	0,636	0,271	0,612	0,258	0,646	0,233	0,563	0,238	0,559	0,235	0,481	0,238	1,156	0,490	0,330	0,260	0,382	0,155
Acrylonitrile	0,636	0,271	0,768	0,311	1,244	0,442	1,425	0,548	1,885	0,678	2,190	0,790	3,615	1,317	10,202	3,990	1,618	0,638
Diméthoxyméthane	0,712	0,300	0,738	0,298	0,829	0,314	0,813	0,345	0,939	0,372	0,772	0,400	1,667	0,644	0,968	0,610	0,636	0,259
Méthyl acétate	0,758	0,314	0,818	0,316	1,024	0,372	1,100	0,429	1,262	0,459	1,369	0,495	2,365	0,837	2,596	1,220	1,127	0,431
Méthylpropanol	0,788	0,329	0,805	0,305	0,878	0,314	0,863	0,345	0,999	0,383	0,823	0,421	3,000	1,019	5,543	1,990	0,764	0,310
Propionitrile	1,076	0,429	1,335	0,487	2,329	0,767	2,813	0,952	3,680	1,183	4,365	1,398	6,958	2,327	13,553	5,230	3,491	1,207
Cyclopentane	1,152	0,486	1,057	0,435	1,061	0,407	0,938	0,405	0,876	0,353	0,709	0,313	1,688	0,740	0,330	0,280	0,436	0,207
Méthyl pentane	1,379	0,543	1,194	0,467	1,061	0,407	0,825	0,357	0,669	0,288	0,519	0,250	1,813	0,760	0,202	0,180	0,491	0,224
Méthacrylonitrile	1,379	0,529	1,629	0,583	2,524	0,849	2,738	0,952	3,504	1,123	4,135	1,284	6,563	2,202	8,596	3,780	3,255	1,138
Hexane	1,636	0,629	1,435	0,529	1,244	0,442	0,963	0,405	0,786	0,325	0,633	0,265	2,125	0,846	0,245	0,210	0,545	0,241
Butanol	1,682	0,600	3,307	0,979	1,976	0,640	2,000	0,690	4,729	0,735	1,975	0,776	6,656	2,000	16,415	4,870	1,382	0,500
Isobutyronitrile	1,727	0,629	2,123	0,716	3,451	1,070	3,950	1,262	4,936	1,506	5,757	1,714	9,906	3,096	10,181	4,420	5,236	1,707
Ethyl acétate	1,788	0,629	1,923	0,640	2,378	0,744	2,525	0,833	2,867	0,896	3,027	0,980	5,229	1,683	4,415	1,840	2,364	0,776
Méthyl propionate	2,091	0,729	2,242	0,738	2,817	0,884	3,013	0,976	3,414	1,055	3,724	1,153	6,229	1,913	4,936	2,120	2,491	0,810
Cis-crotonitrile 1	2,212	0,786	2,666	0,878	4,427	1,337	5,163	1,607	6,561	1,943	7,865	2,279	11,990	3,654	23,043	8,240	5,145	1,690
Butyronitrile	2,682	0,914	3,358	1,061	5,793	1,663	6,800	2,012	8,789	2,471	10,359	2,855	16,844	4,885	23,596	8,590	7,691	2,362
Trans-crotonitrile 2	3,136	1,000	3,654	1,143	-	1,802	7,400	2,167	10,200	2,823	12,093	3,301	18,760	5,394	37,085	12,630	8,564	2,638
Heptane	4,409	1,400	3,875	1,228	3,366	1,047	2,638	0,905	2,104	0,738	1,684	0,590	5,698	1,933	0,574	0,420	1,309	0,500
Toluène	7,227	2,257	7,562	2,284	9,061	2,872	10,200	3,071	10,888	3,138	12,050	3,350	18,010	5,327	11,883	5,480	4,345	1,397
Pentanol	8,591	2,400	9,241	2,323	10,866	2,826	10,488	2,845	13,184	3,263	10,443	3,403	16,188	8,644	-	24,440	5,909	1,655
Octane	11,561	3,029	10,414	2,766	8,817	2,488	6,900	2,060	5,540	1,657	4,329	1,361	15,250	4,365	1,766	0,810	3,055	1,000
Nonane	30,742	-	27,689	6,262	-	5,663	18,250	4,583	14,351	3,695	10,937	2,840	40,427	9,779	4,096	1,640	7,218	2,052

Tableau IV.9. : Facteurs de rétention mesurés sur les colonnes à film liquide aux températures extrêmes utilisées dans l'expérience COSAC.

Si on compare à présent la rétention des colonnes chromatographiques entre elles, on peut les séparer en deux groupes : les colonnes ayant des phases stationnaires à base de PDMDPS et celles appartenant aux autres familles.

Pour les premières, qui représentent la majorité des colonnes étudiées et dont les phases font partie de la même famille, on s'aperçoit que la rétention des alcanes diminue au profit de l'ensemble des autres composés, et ce lorsque la polarité de la phase stationnaire augmente, c.à.d. lorsque la quantité de substituant phényle augmente dans la phase. Ceci s'explique par le fait que le groupement phényle est un substituant polaire qui a une affinité importante avec les molécules polarisables. En revanche, l'ordre d'élution des composés qui possèdent un moment dipolaire non négligeable ne varie pas ou très peu avec le pourcentage de DP (Szopa et al., 1999). Par conséquent, la différence de sélectivité entre ces phases stationnaires ne s'exprime qu'au niveau des composés apolaires, et elles n'ont pas de spécificité fonctionnelle pour les composés polaires.

On peut quantifier l'influence des groupements phényle sur la rétention en reportant les facteurs de rétention en fonction du pourcentage de phényle contenu dans la phase stationnaire. Ceci peut ainsi permettre de prédire quelle pourrait être la composition de la phase idéale appartenant à cette famille pour la séparation des composés visés. Ainsi, on s'aperçoit que l'évolution de la rétention avec le pourcentage de DP est continue et quasi linéaire pour la majorité des composés étudiés. L'exception à cette règle provient principalement des composés dont le temps de rétention est proche de celui du composé non retenu, pour lesquels le facteur de capacité est significativement plus sensible aux erreurs de mesures faites sur les temps d'élution. Si on observe la figure IV.10. sur laquelle est représentée cette évolution, on constate que l'introduction croissante de DP a tendance à différencier la rétention (facteurs de rétention éloignés) des composés qui ont une polarité non nulle alors qu'au contraire, les alcanes, dont la polarité est quasi nulle voient leur rétention diminuer et se rapprocher. De plus, la séparation des espèces polaires semble facilitée par la répartition des temps d'élution sur une gamme de temps de rétention plus importante. Par conséquent, l'introduction de DP semble globalement bénéfique à la séparation des composés polaires et néfaste à celle des alcanes. Toutefois, si on tient compte de l'évolution de l'efficacité avec la température, nous avons déjà constaté qu'à 30°C, la différenciation des temps de rétention ne suffisait pas à améliorer la séparation des composés pour les phases contenant au moins 35% de substituant DP. **Par conséquent, il apparaît que la phase la plus intéressante de cette famille est la phase contenant 20% de substituant.** En effet, elle bénéficie du fait que son efficacité reste constante avec la température, de l'éloignement des temps de rétention des composés polaires, mais



**Figure IV.9. :** Analyse d'un mélange d'hydrocarbures légers avec la colonne MXT 65.

Instrument : PE. Conditions :  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=130\text{ kPa}$  et  $p_o=100\text{ kPa}$ . Pics : 1=  $\text{CH}_4$ , 2=  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 3=  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 4=  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 5=  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 6=  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 7=  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

également du fait que les alcanes sont toujours bien séparés en raison de la présence minoritaire de DP dans la phase. Il peut être souligné qu'une approche similaire a été utilisée pour évaluer l'influence de l'introduction de substituants trifluoropropyle dans une phase à base de PDMS (Dai et al., 1993) mais cette étude ne donne aucune information sur l'évolution de l'efficacité et de la rétention des composés étudiés. Par conséquent, le travail que j'ai effectué avec les phases contenant des substituants phényles pourrait être répété avec ces phases, ou d'autres utilisant d'autres substituants ce qui permettrait de parfaitement caractériser le comportement

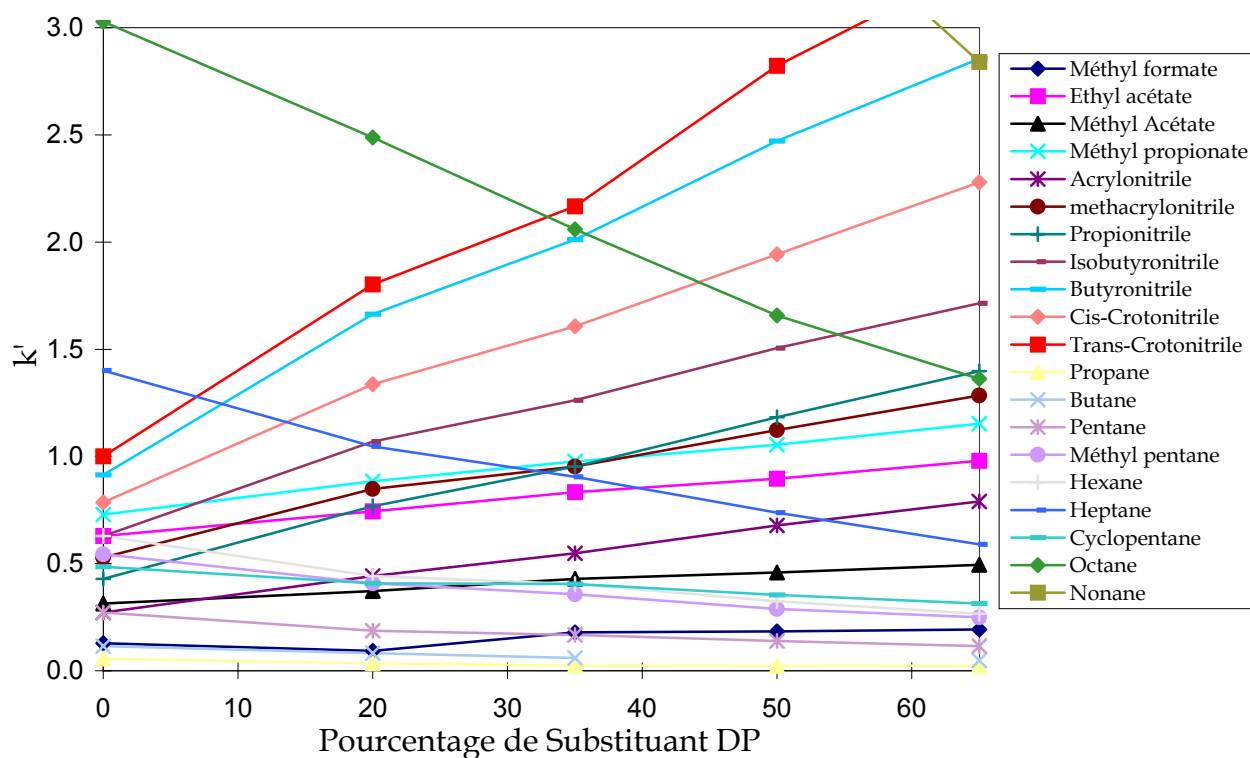


Figure IV.10. : Evolution du facteur de capacité ( $k'$ ) en fonction du pourcentage de DP pour les colonnes chromatographiques utilisant des phases stationnaires à base de PDMDPS à 60°C.

des solutés vis à vis des substituants utilisés.

Si on regarde à présent les résultats obtenus avec les autres colonnes chromatographiques n'incluant pas de substituant phényle, on constate que comparativement à la colonne MXT 1, les ordres d'élution des composés sont beaucoup plus modifiés :

- pour la colonne MXT 1701, même si la rétention des alcanes est comparable à celle de la colonne MXT 1 en absolu, on remarque que les nitriles et le toluène sont significativement plus retenus que les autres composés ce qui vient du fait que le cyanopropyl a une affinité importante avec les espèces possédant des électrons  $\pi$  (Yancey, 1985). Les alcools voient quant à eux leur rétention augmentée comparativement aux esters, ce qui tend à montrer une affinité plus importante du substituant cyanopropyl pour le groupement OH.
- la colonne MXT WAX montre un comportement similaire à la colonne MXT 1701 pour les espèces qui possèdent une polarité excepté que l'effet sur les alcools et les nitriles est plus prononcé, et que les alcools ont des rétentions plus importantes comparées à celles des nitriles. A l'opposé, les alcanes voient leur rétention diminuer de manière significative et on peut constater que c'est la colonne MXT WAX qui retient le moins ces composés. Par conséquent, le PEG est la phase stationnaire qui possède le comportement le plus extrême des colonnes étudiées de par la rétention des composés étudiés
- la colonne RTX 200 retient également peu les alcanes et retient plus les nitriles que la colonne RTX 1. Mais pour l'ensemble des autres composés, la rétention est similaire excepté pour le toluène qui est également moins retenu. Néanmoins, ces propriétés sont suffisantes pour modifier de manière significative l'ordre d'élution des composés par rapport à celui observé avec la colonne MXT 1.

En conséquence, les films liquides étudiés montrent deux types de comportement distincts, en fonction de leur appartenance à la famille des PDMDPS ou non. Dans le premier cas la sélectivité des colonnes chromatographiques est globalement conservée alors que dans le second, les colonnes montrent une rétention plus prononcée pour les

**espèces polaires et leurs phases ont donc une sélectivité qui se différencie nettement de celle des phases à PDMDPS.**

#### IV.1.4. Sélection et conclusion

##### ★ Réduction du nombre de phases

A partir de ces considérations et étant donné que la température nominale d'utilisation de la colonne sera 30°C, et que cette basse température devrait être la plus souvent utilisée pour une question de conservation d'énergie, la nécessité d'avoir une efficacité optimale afin d'obtenir la meilleure séparation possible impose d'éliminer les colonnes qui n'assurent pas un fonctionnement satisfaisant à cette température. Par conséquent, **j'ai écarté les colonnes MXT 35, 50, 65 et WAX de la sélection compte tenu que leur perte d'efficacité entre 60°C et 30°C n'est pas compensée par la modification de la rétention des espèces étudiées.** On peut cependant souligner que la colonne MXT 65, qui possède le plus grand pourcentage de diphenyle serait la colonne la plus intéressante à utiliser de la famille des PDMDPS si la température opératoire était d'au moins 60°C, confirmant les résultats obtenus au cours d'une étude préliminaire à ce travail (Szopa et al., 1999). Il faut également noter que la fabrication de colonnes ayant pour phase le PEG est beaucoup moins reproductible que celle des colonnes à base de PDMS (Berezkin et al., 2000) ce qui constituerait un handicap pour l'interprétation des données de l'instrument de vol qui nécessite la fabrication de plusieurs colonnes identiques dont les propriétés analytiques soient reproductibles. Le choix de l'écarter est donc bénéfique de ce point de vue et rassurant quant au comportement des phases de vol compte tenu qu'il a été montré que le PEG pouvait voir son efficacité accrue vis à vis des espèces basiques, mais également ses propriétés de rétention modifiées par la présence d'ammoniac ou d'eau dans le gaz vecteur (Abdel-Rehim et al., 1990 ; Berezkin, 1998). Or NH<sub>3</sub> devrait être présent dans la comète et pourrait être un soluté des colonnes à film liquide. Comme aucune étude spécifique n'a été menée concernant son influence sur les propriétés de rétention du PEG, il est possible que sa présence en petite quantité puisse modifier les propriétés de rétention de la phase ce qui n'est pas acceptable en vue de l'interprétation des données.

Parmi les autres phases stationnaires, on a pu constater que celles des **colonnes RTX 1 et 5 ont des propriétés très proches**, ce qui est compréhensible compte tenu de leur très faible différence de composition. **J'ai donc décidé d'écarter de la sélection la colonne RTX 5**, afin de conserver la phase de PDMS, compte tenu de sa robustesse plus importante. Cette dernière est également aujourd'hui la plus utilisée des phases stationnaires dans les applications chromatographiques, ce qui permet d'avoir à notre disposition une quantité importante de données qui peuvent être utiles à l'interprétation des chromatogrammes obtenus avec cette phase si elle est sélectionnée. De plus, ce choix n'écarte pas la présence des phases à base de PDMDPS puisque la colonne MXT 20 contient une phase de cette famille. **Par conséquent, il reste donc comme phases stationnaires liquides utilisables pour l'instrument de vol celles des colonnes MXT 1, MXT 20, MXT 1701 et MXT 200**, et si l'on tient compte du fait **que la colonne de type PLOT MXT Q a été écartée au profit de la colonne MXT U**, il ne reste au total que six phases stationnaires. Leurs propriétés analytiques sont de plus les mieux adaptées à une utilisation dans l'expérience COSAC. Cependant, seules cinq colonnes chromatographiques au plus peuvent être sélectionnées pour faire partie de l'expérience de vol et donc, cinq phases stationnaires différentes au maximum.

##### ★ Sélection des phases utilisées dans l'expérience COSAC

Si on tient compte des résultats présentés au chapitre IV.1.3., il apparaît que **la colonne Carbobond est la seule colonne capillaire**, parmi celles étudiées, **capable de séparer les gaz permanents**. Compte tenu de l'importance de ces derniers dans la détermination de l'histoire thermique des comètes et des processus d'intégration de la

matière interstellaire lors de l'effondrement du nuage protosolaire, **j'ai sélectionné cette colonne pour opérer leur séparation.**

Si on considère à présent les colonnes à film liquide présélectionnées, on constate que les composés organiques légers (dont les hydrocarbures  $C_2$ - $C_3$  et les composés organiques ayant un atome de carbone dans leur ensemble) ainsi que l'ammoniac ne sont que très peu ou pas retenus par ces colonnes avec lesquelles ils sont donc difficilement séparés. Or, ces espèces chimiques (HCHO,  $NH_3$ , HCN) sont importantes, tant du point de vue de la chimie prébiotique, puisqu'ils sont les précurseurs primordiaux de molécules d'intérêt biologique, que du point de vue de l'histoire de la formation du système solaire. Il est donc important de pouvoir les analyser et les quantifier avec l'expérience COSAC. Etant donné que les caractéristiques géométriques des colonnes chromatographiques sont restreintes, notamment à des longueurs inférieures à 15 m, et que la durée d'analyse est limitée, il semble donc que les colonnes à film liquide ne peuvent opérer une séparation correcte de ces espèces dans l'expérience COSAC. Ceci m'a orienté vers la sélection d'une colonne PLOT à polymère poreux pour cette tâche, en dépit leur capacité de charge limitée. **J'ai donc choisi comme phase stationnaire le polymère de type U** compte tenu de ses propriétés de rétention plus favorables que celles du polymère de type Q pour la séparation des espèces très volatiles.

**Les deux colonnes PLOT sélectionnées permettent donc la séparation des composés les plus volatils**, mais il reste un nombre important d'espèces organiques ciblées, dont les propriétés physico-chimiques sont très variées (espèces volatiles  $\rightarrow$  HAPs ou polymères organiques), qu'il est important d'identifier. D'après les études présentées précédemment, les quatre phases stationnaires liquides présélectionnées peuvent opérer tout ou partie de cette séparation. Néanmoins, **compte tenu des restrictions des conditions opératoires à des analyses isothermes à basse température, il est difficilement concevable d'opérer une séparation correcte de l'ensemble des composés ciblés avec une seule colonne chromatographique dans le temps imparti.** Il est par conséquent nécessaire d'utiliser plusieurs colonnes chromatographiques.

Parmi les films liquides présélectionnés, ceux des colonnes MXT 1 et RTX 200 retiennent le moins les composés organiques (tableau IV.9.), dont le toluène qui est la seule espèce aromatique étudiée. Par conséquent, le PDMS et le PTMS semblent être les phases qui peuvent permettre l'élution et la séparation des éléments organiques les plus lourds dans les conditions d'analyse de l'expérience COSAC, dont les composés aromatiques (incluant des HAPs) qui sont les composés les plus fortement retenus sur l'ensemble des phases présélectionnées. On remarque également que la colonne MXT 1 retient moins les composés autres que les alcanes comparativement à la colonne RTX 200, ce qui indique que cette colonne est également la plus à même d'éluer les composés organiques ayant une fonction oxygénée ou azotée susceptibles d'être présents dans les comètes. Compte tenu de ces observations, **j'ai sélectionné la colonne MXT 1 pour opérer la séparation des composés organiques les plus lourds** au détriment de la colonne RTX 200. Au delà des propriétés analytiques évoquées, le choix du PDMS est comme précédemment renforcé par le fait qu'elle est plus robuste que le PTMS et que nous possédons un nombre de données important sur ses propriétés analytiques, contrairement au PTMS. Enfin, la phases à base de PDMS montre une meilleure séparation des hydrocarbures aliphatiques et des composés aromatiques que les phases polaires (Matisova, 1992) ce qui est intéressant dans le cadre d'un couplage éventuel avec la pyrolyse qui génère de tels composés lors de la pyrolyse de HAP ou d'acides aminés (Coll et al., 1995).

Après les trois colonnes déjà sélectionnées, il reste à choisir **une à deux colonnes pour l'analyse des composés ciblés de poids moléculaire moyen, qui incluant entre deux et huit atomes de carbone. Compte tenu de leur nombre potentiel important** (tableau IV.1.) **et des contraintes liées à la limitation des caractéristiques des colonnes et aux conditions opératoires, j'ai décidé de sélectionner deux colonnes chromatographiques pour opérer la séparation et l'identification de cette gamme de composés.** En effet, en l'absence de mesure



par spectrométrie de masse en aval du système chromatographique, l'utilisation simultanée de deux colonnes en parallèle permet de doubler la quantité d'informations sur l'échantillon. Ainsi, en effectuant des inter-comparaisons entre les chromatogrammes enregistrés avec les deux colonnes chromatographiques, il est possible de vérifier l'identification des composés élués, et même de pouvoir identifier des composés qui sont coélus sur une des deux colonnes. Pour que cette technique soit efficace, il est nécessaire que les composés soient séparés correctement sur les deux colonnes chromatographiques et que la sélectivité de ces dernières soit bien différenciée, ce qui facilite d'autant plus l'identification des espèces analysées. A cette fin, deux méthodes sont envisageables : utiliser deux phases stationnaires identiques mais dont les colonnes associées ont des caractéristiques différentes ou utiliser deux phases stationnaires différentes. Cependant, bien qu'il ait été montré que l'épaisseur de la phase stationnaire peut jouer un rôle sur sa polarité (Grob et Grob, 1983 ; Grob et Grob, 1977), l'influence de la modification des caractéristiques d'une colonne sur sa sélectivité n'est pas très importante. De plus, compte tenu des conditions opératoires et des contraintes instrumentales, il n'est pas possible de modifier les caractéristiques des colonnes de manière significative, ce qui limite encore plus l'impact que peut avoir un tel procédé. Par conséquent, la première méthode ne semble pas adaptée pour répondre aux objectifs. **Il est donc préférable d'utiliser des phases stationnaires dont la polarité diffère de manière significative.** C'est d'ailleurs la méthode qui est employée de manière générale en CPG multi-colonnes, où on associe le PDMS qui est apolaire à une phase de polarité moyenne ou forte comme le PEG (Gupta et Nikelly, 1991), le PDMDPS (Crowshaw, 1998) ou le PDMCPS (Begerow et al., 1996 ; Schneider et al., 1984 ; Torreti et al., 1992). Il faut souligner que cette technique peut être très avantageuse comparée à la CPG-SM dans le cas où la sensibilité du SM n'est pas suffisante pour la détection de composés dilués dans une matrice, puisqu'elle permet d'utiliser des détecteurs plus sensibles, comme c'est le cas pour les drogues dans le sang (Rasanen et al., 1996) ou les pesticides chlorés (Schneider et al., 1984). Pour l'expérience COSAC, il a donc fallu sélectionner deux phases stationnaires liquides ayant des sélectivités différentes parmi les quatre phases retenues. Comme nous l'avons vu précédemment, les colonnes MXT 1 et MXT 20 ont une sélectivité très semblable en dépit de la modification des ordres d'élution des alcanes, et leur association n'est donc pas intéressante. C'est pourquoi j'ai écarté la colonne MXT 1, étant donné que les propriétés de rétention de la colonne MXT 20 semblent meilleures pour la séparation des composés ciblés. Les trois colonnes restantes (MXT 20, 1701 et 200) sont tout à fait utilisables, car leurs propriétés analytiques permettent une séparation correcte des espèces ciblées et leur sélectivité est clairement différenciée. **J'ai donc choisi d'utiliser en parallèle les colonnes MXT 20 et 1701. La première compte tenu de ce que les phases à base de PDMDPS sont reconnues pour leur robustesse, et la seconde car c'est une colonne similaire à la colonne capillaire de l'expérience GC-MS de la sonde Huygens, pour laquelle nous avons plus d'informations sur ses propriétés analytiques que pour la colonne RTX 200.** Il faut souligner qu'au delà de l'intérêt analytique d'un tel système, il est également intéressant d'utiliser deux colonnes pour la séparation de cette gamme de composés au cas où une des colonnes venait à ne pas fonctionner. L'intérêt de "doubler" ces colonnes plutôt que les autres vient du fait que ce sont celles qui devraient permettre l'identification du plus grand nombre des composés ciblés.

#### ★ Combinaison de phases finale

Par conséquent, **les cinq phases stationnaires (différentes) retenues pour être utilisées dans l'expérience COSAC sont un tamis moléculaire carboné, le polymère poreux à base de styrène-divinylbenzène-éthylène glycol-diméthylacrylate (polymère U), le PDMS, le PDMDPS et le PDMCPS pour leur propriétés complémentaires dans la séparation des composés ciblés.** Leur association, rendue nécessaire par les conditions opératoires imposées, et la variété des espèces ciblées, devrait permettre d'analyser une large gamme de composés allant des gaz rares jusqu'aux composés aromatiques.

## IV.2. Optimisation des caractéristiques physiques des colonnes

Une fois les phases stationnaires sélectionnées, il est nécessaire de déterminer quelles sont les valeurs optimales des caractéristiques physiques (longueur, diamètre interne et épaisseur du film de phase stationnaire) des colonnes dont dépendent principalement l'efficacité et la durée de l'analyse. Pour cela, les critères liés à l'instrument spatial et à son fonctionnement doivent être respectés. Il faut que :

- la longueur des colonnes sélectionnées n'excède pas 15 m et que leur diamètre ne soit pas trop grand, en raison de la limitation de leur capacité calorifique.
- leur débit soit le plus faible possible afin de limiter la consommation de gaz vecteur.
- la durée d'un cycle d'analyse soit compatible avec le fonctionnement de l'expérience, c'est à dire 17 min au maximum.

Théoriquement, il est facile de déterminer les caractéristiques et les conditions opératoires nécessaires à la bonne séparation d'un couple de composés voisins (chapitre III). Mais dans le cas d'un mélange complexe, la distribution des facteurs de capacité est tellement large sur la gamme de rétention d'une colonne, que l'adaptation ne peut être effectuée qu'expérimentalement.

### IV.2.1. Le diamètre interne

D'un point de vue analytique, la diminution du diamètre interne des colonnes chromatographiques capillaires a pour conséquence directe d'augmenter l'efficacité de la colonne et de réduire la durée d'analyse pour un échantillon donné comme l'ont montré de nombreuses études (Cartoni et al., 1989 ; Ettre, 1984 ; Ettre, 1985 ; Gonnord et Guiochon, 1983 ; Schutjes et al., 1982 ; Seferovic et al., 1986). Ceci est aisément illustré si l'on calcule la valeur de la HEPT optimale théorique dans le cas où l'épaisseur de film est faible, c'est à dire que l'on peut négliger le coefficient de transfert de masse dans la phase stationnaire ( $C_L$  ou  $C_S$ ) de l'équation devant le coefficient de transfert de masse dans la phase mobile ( $C_G$ ). D'après l'équation de Golay (3.8.), on trouve alors :

$$H_{opt}^{theo} = r_c \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1 + k)^2}} \quad (4.1.).$$

A une température donnée, la HEPT optimale est donc proportionnelle au diamètre de la colonne ce qui signifie que la diminution de ce dernier augmente l'efficacité de la colonne. L'expression de la HEPT optimale obtenue si l'on ne néglige plus  $C_L$  (cas des épaisseurs importantes, supérieures à environ 0,4  $\mu\text{m}$ ) est plus complexe mais aboutit à une conclusion similaire. D'autre part, la diminution du diamètre interne permet également de réduire le débit de gaz vecteur issu de la colonne dans des conditions données, limitant ainsi sa consommation. Le tableau IV.10. présente l'évolution des débit théorique calculés à partir de la loi de Poiseuille (équation 4.2.) en fonction des diamètres internes des colonnes capillaires les plus classiques.

$$d = \frac{\pi d_f^4 (p_i - p_o)}{256 \eta L} \quad (4.2.)$$

avec  $\eta$  la viscosité du gaz vecteur à la température de la colonne.

D'après les valeurs calculées on constate l'importance du diamètre interne sur le débit puisqu'une augmentation de 0,18 mm à 0,25 mm du diamètre du capillaire (diamètres minimum pour des colonnes métalliques), accroît la consommation de gaz vecteur d'un facteur presque égal à deux. Compte tenu que ces deux effets (augmentation de l'efficacité et diminution de la consommation de gaz) sont bénéfiques pour le bon fonctionnement du

DI (mm)	Débit (cm <sup>3</sup> /sec)	Quantité de gaz consommé en 17 min (cm <sup>3</sup> )
0,18	3,32.10 <sup>-3</sup>	3,38
0,18*	2,21.10 <sup>-3</sup>	2,26
0,20	5,06.10 <sup>-3</sup>	5,16
0,25	1,23.10 <sup>-2</sup>	12,6
0,25*	8,23.10 <sup>-3</sup>	8,40
0,32	3,31.10 <sup>-2</sup>	33,8
0,53	2,49.10 <sup>-1</sup>	254

**Tableau IV.10. :** Débit et consommation théorique de gaz vecteur (He) à T=20°C, p<sub>i</sub>=150 kPa et p<sub>o</sub>=100 kPa pour des colonnes de 10 m et 15 m (\*) de longueur.

système chromatographique et sa compatibilité avec le fonctionnement de l'expérience COSAC, le diamètre interne a été limité au minimum possible pour l'ensemble des colonnes. Les diamètres internes des colonnes fournies par les sociétés Restek et Varian-Chrompack ont respectivement pour valeur 0,18 mm (en réalité, 0,20 mm d'après des mesures que nous avons effectué à l'aide du Microscope Electronique à Balayage du LISA (voir annexe 7)) et 0,25 mm. Ces valeurs sont contraintes par la technologie de fabrication des colonnes, et notamment les techniques de greffage chimique des phases stationnaires sur les parois du capillaire, qui sont propres à chaque société ce qui explique les valeurs différentes de diamètre interne minimal.

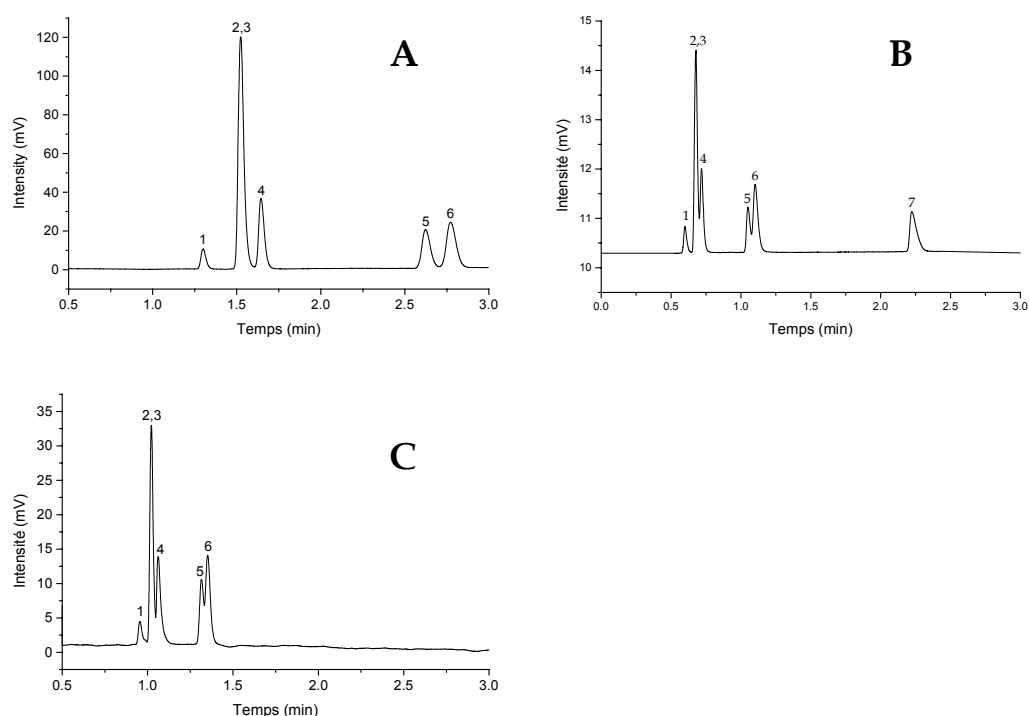
#### IV.2.2. La longueur

En vue d'optimiser les longueurs de colonne, il faut tenir compte de la séparation des composés (résolution), qui doit évidemment être la meilleure possible, et du temps d'analyse qui doit respecter les contraintes instrumentales. Dans le cas général, Ettre (Ettre, 1968) a montré que les colonnes les plus longues permettaient d'obtenir la meilleure résolution. Ce phénomène a par la suite été quantifié, et il a été montré que lorsqu'on utilise différentes colonnes dont seule la longueur varie à une température donnée, il existe une relation entre les résolutions obtenues pour une paire de composés qui s'écrit pour des colonnes numérotées 1 et 2 (Seferovic et al., 1986) :

$$R_1 = R_2 \sqrt{L_2 / L_1} \quad (4.2.).$$

Dans le cas où L<sub>1</sub>>L<sub>2</sub>, alors R<sub>1</sub>>R<sub>2</sub> ce qui montre que les colonnes de plus grande longueur permettent d'obtenir une meilleure résolution. En augmentant la longueur des colonnes de 10 m (longueur des colonnes étudiées dans ce chapitre) à 15 m, on peut donc augmenter la résolution d'un facteur 1,23 ce qui est suffisamment significatif pour améliorer la qualité de la séparation (figure IV.10.). Cependant, ce gain de résolution se fait aux dépens de la durée d'analyse qui est également significativement augmentée. De plus, des études théoriques menées à partir de l'équation de Golay prenant en compte la compressibilité du gaz vecteur (3.13.), montre que l'augmentation de la longueur des colonnes entraîne la diminution de la vitesse optimale et provoque une remontée plus rapide de la HEPT aux vitesses de gaz vecteur supérieures à la vitesse optimale (Ingraham et al., 1982). Cet effet est donc défavorable à la rapidité de l'analyse et à la détermination d'une vitesse opératoire pour laquelle l'ensemble des colonnes et des composés analysés ont une efficacité proche de l'optimale. **En conséquence, les colonnes sélectionnées doivent avoir des longueurs voisines pour limiter cet effet.** J'ai donc procédé à la détermination des longueurs de colonne à partir de ces considérations.

Pour la colonne Carbobond, la durée d'analyse n'apparaît pas comme étant un facteur critique dans la détermination de la longueur de la colonne. J'ai par conséquent choisi une longueur de 15 m (longueur maximale imposée) pour cette colonne en vue de privilégier la séparation chromatographique. Une étude expérimentale a confirmé que la



**Figure IV.10. :** Séparation des gaz permanents et du méthane sur les colonnes Carbobond, (A) 15 m, 10  $\mu\text{m}$ ; (B) 10 m, 10  $\mu\text{m}$ ; (C) 15 m, 6  $\mu\text{m}$ . Conditions :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=100$  kPa,  $T=30^\circ\text{C}$ , Détecteur=nano-TD. Identification des pics : 1=Ne, 2=Ar, 3= $\text{N}_2$ , 4=CO, 5= $\text{CH}_4$ , 6=Kr, 7= $\text{C}_2\text{H}_2$ .

colonne Carbobond de 15 m de longueur donne une meilleure résolution pour les composés ciblés (figure IV.10.) que la colonne de 10 m, même si celle-ci est supérieure à ce qui est attendu d'après la théorie (2,5 au lieu de 1,3 pour  $\text{CH}_4/\text{Kr}$ ).

**Pour les colonnes MXT 20 et 1701, les mêmes observations que pour la colonne Carbobond m'ont amené à utiliser une longueur de 15 m** afin d'améliorer la résolution des espèces analysées avec ces colonnes. Nous verrons par la suite que les conditions opératoires in situ permettent en fait de limiter la croissance de la rétention des composés due à l'augmentation de la longueur, sans dégrader la qualité de l'analyse.

**Dans le cas des colonnes MXT U et MXT 1, le facteur limitant** pour la détermination de la longueur **est le temps d'analyse** qu'il est nécessaire de minimiser afin que les colonnes puissent séparer les composés qu'elles ciblent dans la limite impartie pour la durée d'analyse, et dans le cas de la colonne MXT U, pour permettre de réduire la traînée des pics chromatographiques qui est d'autant plus importante que les composés élués par la colonne sont retenus. **J'ai donc décidé de limiter la longueur de ces colonnes à 10 m.** En effet, cette longueur a pour avantage de ne pas être très éloigné de 15 m, ce qui devrait permettre d'obtenir des propriétés liées à l'efficacité similaires à celles de colonnes de 15 m, comme l'a montré Ingraham (Ingraham et al., 1982) au cours d'une de ces études.

De plus, il a été montré que l'influence de l'instrumentation sur l'efficacité de l'analyse était d'autant moins importante que la colonne est longue (Chen et al., 1999). Par conséquent, je n'ai pas voulu utiliser de colonnes plus courtes que 10 m afin de limiter l'effet de l'appareillage sur l'analyse, ce qui facilitera la transposition des résultats obtenus in situ et ceux enregistrés au laboratoire. De plus, en dépit des temps d'analyse très courts (voir (Wright et Lee, 1980) par exemple) que permettent d'obtenir les colonnes courtes (quelques mètres seulement), ce qui constitue une propriété intéressante compte tenu de la forte contrainte imposée sur la durée d'analyse, leur efficacité est faible comparativement aux colonnes

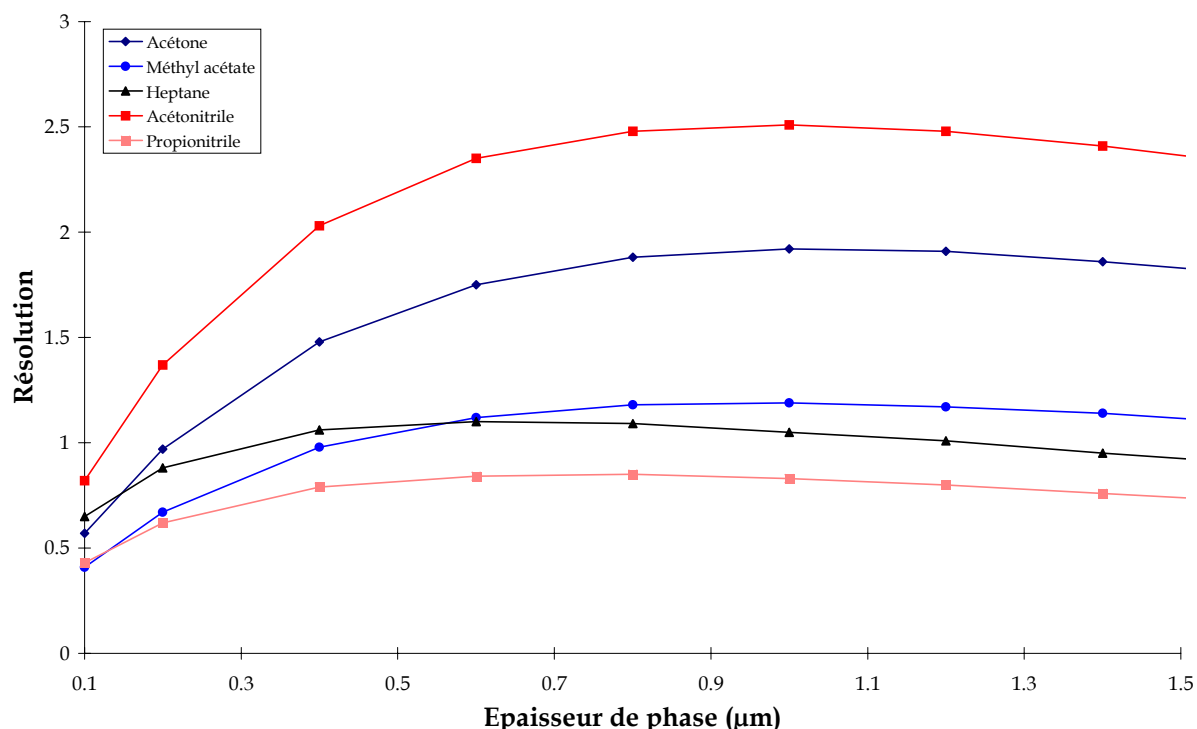
conventionnelles ce qui ne leur permet pas d'opérer la séparation de mélanges très complexes (plus d'une dizaine de composés) (Chen et al., 1999). Enfin, compte tenu des très faibles temps de rétention obtenus avec ces colonnes, la fréquence d'acquisition des points expérimentaux doit être très rapide afin de pouvoir clairement définir les pics chromatographiques (une dizaine de points en moyenne) (Covaci et Schepens, 2001), voir, pour ne pas manquer l'enregistrement des pics les moins retenus par les colonnes, pics qui sont alors très étroits. Or de tels fréquences d'acquisition sont difficiles à obtenir sur un instrument spatial en raison des limitations de l'électronique de bord. En effet, l'augmentation de la fréquence d'acquisition fait croître la quantité de données collectées par l'instrument et celle-ci doit être limitée compte tenu des possibilités de stockage de l'information qui sont réduites. Il existe donc un seuil en deçà duquel on ne peut pas aller sous peine de générer trop d'informations qui ne pourront être stockées et qui seront par conséquent perdues.

#### IV.2.3. L'épaisseur de phase stationnaire

Enfin, le paramètre le plus sensible à définir a été l'épaisseur de film dans la colonne. De même que pour l'optimisation de la longueur, **l'épaisseur de film a été réduite au minimum pour les colonnes MXT 1 et MXT U afin de limiter la rétention des composés ciblés par ces colonnes**, en dépit de l'influence que cela peut avoir sur la capacité de charge des colonnes chromatographiques (Grob et Grob, 1977), comme nous le verrons par la suite. Par conséquent, **une épaisseur de film de 0,1  $\mu\text{m}$  a été choisi pour la colonne MXT 1 alors que pour la colonne MXT U, elle est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ .**

**Pour la colonne Carbobond**, aucune approche théorique et aucune étude expérimentale n'existant en ce qui concerne l'effet de l'épaisseur des phases solides sur la résolution, **une étude empirique expérimentale** a été menée avec plusieurs colonnes ayant des épaisseurs d'adsorbant différentes (Szopa et al., 2000). Cette étude **a montré que l'augmentation de la quantité de tamis moléculaire carboné dans la colonne permet d'améliorer la résolution des espèces séparées** (figure IV.10.). **Par conséquent, l'épaisseur du film a été augmentée jusqu'à 10  $\mu\text{m}$** , l'épaisseur maximale que peut produire le fabricant pour une colonne de diamètre interne mesurant 0,25 mm.

En ce qui concerne l'épaisseur des films liquides des colonnes MXT 20 et 1701, **comme pour la longueur, le temps n'est pas un facteur limitant ce qui laisse la possibilité d'utiliser une large gamme d'épaisseurs de phase stationnaire**. D'après des études menées par Ettre (Ettre, 1984 ; Ettre, 1985), bien que l'efficacité optimale des colonnes soit meilleure avec des films fins ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ), la résolution des composés est généralement meilleure avec des films épais qui compensent la perte d'efficacité (due à l'augmentation du facteur de rétention, voir équation 4.1.) par une meilleure différenciation des temps de rétention. En même temps, l'utilisation de films épais permet d'augmenter la capacité de charge des colonnes chromatographiques. Par conséquent, il semble intéressant d'augmenter l'épaisseur des phases stationnaires des colonnes RTX 20 et MXT 1701 de manière à profiter de ces effets bénéfiques pour l'analyse. Toutefois, on ne peut pas augmenter cette épaisseur jusqu'à une valeur maximale (5  $\mu\text{m}$  actuellement pour les films les plus épais) pour des raisons techniques liées à la fabrication des colonnes, mais également pour des raisons analytiques. En effet, lorsqu'on atteint des épaisseurs importantes (au delà de 0,4  $\mu\text{m}$  environ), le terme de transfert de masse en phase liquide n'est plus du tout négligeable (Sandra et al., 1983). L'accroissement de l'épaisseur du film de phase stationnaire augmente donc le facteur  $C_L$  ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement la valeur de la HEPT pour les vitesses de gaz vecteur supérieures à la vitesse optimale (Ettre, 1983 ; Seferovic et al., 1986), et par conséquent la pente de la courbe d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse du gaz



**Figure IV.11.** : Evolution simulée de la résolution de couples de composés élués sur des colonnes de type RTX 20 avec l'épaisseur de la phase stationnaire. Conditions :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$  et  $p_o=100\text{ kPa}$ .

vecteur. Or comme nous l'avons vu précédemment, ceci est défavorable à la détermination de conditions opératoires optimales pour l'ensemble des colonnes chromatographiques.

**Pour déterminer l'épaisseur optimale des phases stationnaires des colonnes RTX 20 et MXT 1701, une étude de l'évolution de la résolution en fonction de l'épaisseur de film a été effectuée à l'aide du logiciel ez-GC.** Pour cela, des chromatogrammes d'un mélange des composés présentés dans le tableau IV.9. ont été simulés (à partir des données du tableau IV.9.) pour différentes épaisseurs de film liquide, et la résolution de l'ensemble des composés a été reportée en fonction de l'épaisseur de la phase stationnaire. La figure IV.11. présente une partie des résultats obtenus pour la colonne RTX 20, ceux-ci étant représentatif de l'ensemble des résultats obtenus pour cette colonne. On constate qu'en partant des épaisseurs les plus faibles, la résolution augmente pour l'ensemble des couples de composés jusqu'à un seuil maximum, obtenu pour des épaisseurs de film comprises entre  $0,7\text{ }\mu\text{m}$  et  $1,1\text{ }\mu\text{m}$ . Ensuite, la résolution a tendance à décroître mais de manière très lente. Par conséquent, cette étude montre donc qu'il n'est pas intéressant d'augmenter l'épaisseur au delà de  $1,1\text{ }\mu\text{m}$  pour améliorer la résolution des composés séparés par cette colonne. **Compte tenu que le maximum de résolution est obtenu pour la majorité des composés pour une valeur d'épaisseur de phase proche de  $1\text{ }\mu\text{m}$ , j'ai choisi cette épaisseur de phase pour cette colonne chromatographique.** Ceci permet, par la même occasion, d'améliorer la capacité de charge de la phase colonne. Cette épaisseur de phase a d'ailleurs déjà été recommandée par Lakszner (Lakszner et Szepeszy, 1986) comme épaisseur optimale concernant la capacité de charge pour une phase de PDMS. **Les mêmes observations sont faites pour la colonne MXT 1701, excepté que l'épaisseur optimale est légèrement plus élevée. J'ai donc choisi  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  comme épaisseur de phase pour cette dernière colonne.**

Il faut souligner que ces épaisseurs de film sont proches des épaisseurs limites que sont capables de fabriquer les constructeurs de colonnes dans des colonnes métalliques de  $0,18\text{ mm}$  de diamètre interne, et qu'elles ont une influence limitée sur l'efficacité comparativement aux colonnes de phase très épaisse (Seferovic et al., 1986). Comme pour la longueur, ce choix a tendance à accroître la durée d'analyse comparativement à ceux obtenus avec les colonnes étudiées dans ce chapitre, mais nous verrons par la suite que les conditions

opératoires spatiales permettent de ramener l'ensemble de l'analyse dans un temps d'analyse compatible avec les contraintes de la mission.

### IV.3. Conclusions et configuration finale

Le système chromatographique de COSAC compense les limitations imposées aux conditions opératoires et aux caractéristiques des colonnes chromatographiques par l'utilisation d'un système de multi-colonnes. De tels systèmes ont déjà été utilisés pour des applications environnementales liées à l'analyse simultanée d'espèces très volatiles et de composés organiques lourds. Dans ce cas, on couple généralement deux colonnes, une de type remplie ou PLOT à phase solide (pour les espèces les plus volatiles) et une à film liquide (Andrawes et Gibson, 1979 ; Habram et al., 1998 ; Huber, 1983 ; Pasquereau et al., 1997). Cependant, en raison du nombre important des espèces ciblées par l'expérience, le système chromatographique de l'expérience COSAC est le premier système de ce type à utiliser cinq colonnes dont quatre pourront travailler simultanément.

Nom	Caractéristiques			Espèces chimiques visées
	L (m)	ID (mm)	d <sub>f</sub> (μm)	
CP-Carbobond	15	0,25	10,0	Gaz permanents Hydrocarbures (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )
MXT U PLOT	10	0,20	1,0-2,0	Composés organiques (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), NH <sub>3</sub>
MXT 20	15	0,20	1,0	Composés organiques en (C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> )
MXT 1701	15	0,20	1,2	
MXT 1	10	0,20	0,1	Composés organiques lourds - Aromatiques

**Tableau IV.11. :** Colonnes chromatographiques sélectionnées pour l'expérience COSAC.

Toutefois, contrairement aux applications "terrestres", la sélection des colonnes pour opérer la séparation des composés ciblés est primordiale compte tenu de l'impossibilité de modifier le système chromatographique une fois la sonde envoyée dans l'espace. En vue d'opérer la sélection des colonnes les plus appropriées pour effectuer l'analyse de la composition cométaire, j'ai donc développé un protocole de sélection et d'optimisation des colonnes chromatographiques de vol qui est schématisé sur la figure IV.12..

Grâce à ce travail, j'ai abouti à la sélection de cinq colonnes chromatographiques, présentées dans le tableau IV.11. avec leurs principales caractéristiques, dont la combinaison devrait permettre d'analyser et de séparer la majorité des composés organiques présents dans le noyau cométaire.

Une fois les colonnes sélectionnées, il reste à évaluer leurs performances réelles pour vérifier si elles résistent réellement aux contraintes spatiales, et si elles remplissent le rôle qui leur est attribué dans la séparation des espèces ciblées. Ensuite, il faut vérifier leur comportement lorsque les colonnes sont utilisées dans les conditions opératoires de l'expérience COSAC et déterminer les capacités quantitatives du système chromatographique en reproduisant ce dernier au laboratoire. L'ensemble de ces étapes effectuées, le système chromatographique sera complètement caractérisé. Ce sont les résultats de ces études qui sont présentées dans le chapitre qui suit.

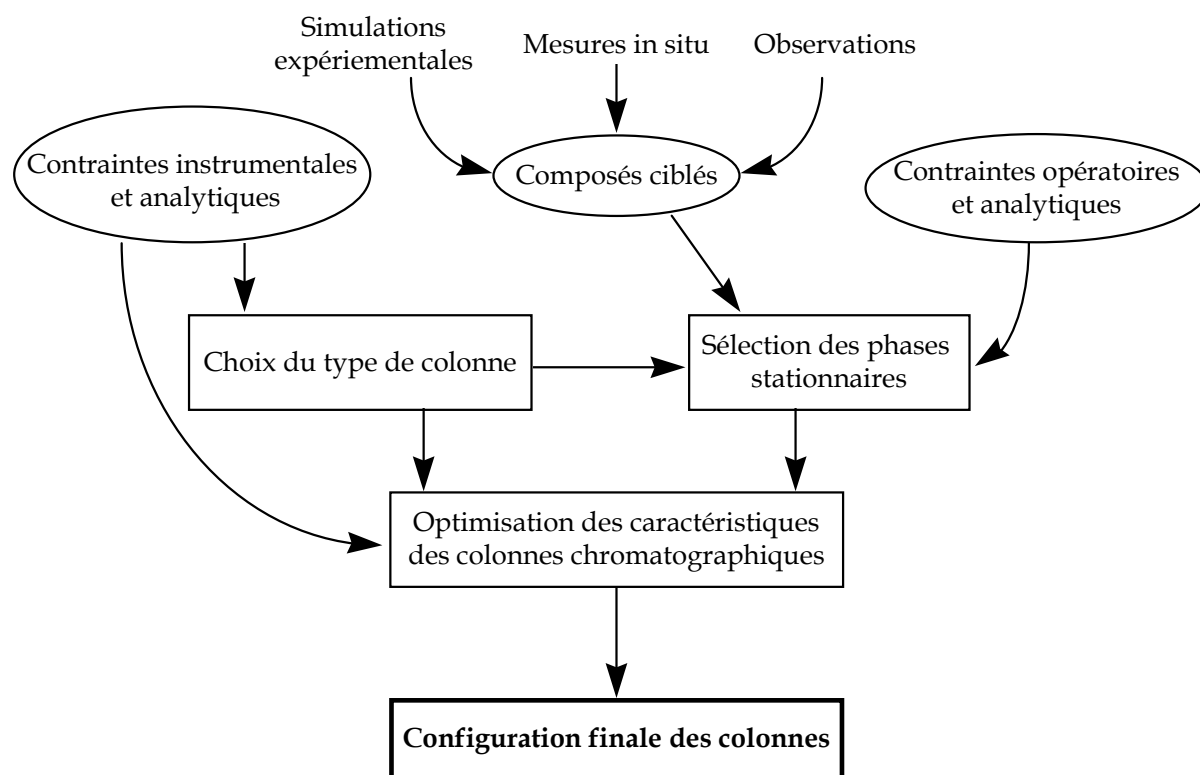


Figure IV.12. : Schéma de la procédure de sélection des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC.



## Références relatives au chapitre IV

- Abdel-Rehim, M., Hassan, M. et Ehrsson, H. (1990), Capillary gas chromatography of amines with ammonia as carrier gas, *Journal of High Resolution Chromatography* **13**, 252-256.
- Aerts, A., Rijks, J., Bemgard, A. et Blomberg, L. (1986), Preparation, evaluation and comparison of wide bore (320µm) and narrow bore (50µm) cyanosilicone coated capillary columns for gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **9**, 49-56.
- Aflalaye, A., Anguel, S., Sternberg, R., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (1996), Gas chromatography of Titan's atmosphere.
- VII. Analysis of low molecular weight hydrocarbons and nitriles with cyanopropylphenyl dimethyl polysiloxane capillary columns., *Journal of Chromatography* **746**, 63-69.
- Akapo, S. O., Dimandja, J.-M. D., Kojiro, D. R., Valentin, J. R. et Carle, G. C. (1999), Gas chromatography in space, *Journal of Chromatography* **843**, 147-162.
- Andrawes, F. F. et Gibson, E. K. (1979), Simultaneous determination of trace amounts of hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, ethane, ethylene and acetylene by two gas chromatographic columns in parallel and one detector, *Analytical Chemistry* **51**, 462-463.
- Anguel, S. (1995), Analyse d'hydrocarbures et de nitriles volatiles par chromatographie en phase gazeuse, Rapport DEA, Créteil.
- Ashes, L. et Haken, J. K. (1973), The effect of temperature on the retention behaviour and polarity of several polysiloxane stationary phases, *Journal of Chromatography* **84**, 231-239.
- Aubeau, R., Leroy, J. et Champeix, L. (1965), Influence du degré d'hydratation de l'adsorbant sur l'analyse chromatographique des gaz permanents, *Journal of Chromatography* **19**, 249-262.
- Bartle, K. D., Wooley, C. L., Markides, K. E., Lee, M. L. et Hansen, R. S. (1987), Rayleigh Instability of stationary phase film in capillary column chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **10**, 128.
- Begerow, J., Jermann, E., Keles, T., Koch, T. et Dunesmann, L. (1996), Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture flame ionization detection, *Journal of Chromatography* **749**, 181-191.
- Berezkin, V. G. (1998), Some aspects of the carrier gas role in capillary gas chromatography,
- Berezkin, V. G., Korolev, A. A. et Malyukova, I. V. (2000), A comparative analysis of retention values obtained on fused silica capillary columns from various manufacturers, *Analisis* **28**, 132.135.
- Cartoni, G. P., Goretti, G., Neri, B. et Russo, M. V. (1989), Evaluation of small diameter capillary columns for gas chromatography, *Journal of Chromatography* **475**, 145-151.
- Chen, Y. C., Inbaraj, B. S. et Lo, J. G. (1999), Efficiency of short, thick film capillary columns in gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector for the separation of sulfur compounds - a best performance study, *Chromatographia* **50**, 553-560.
- Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Vanssay, E. D., Guillemin, J. C. et Raulin, F. (1995), Organic Chemistry in Titan's Atmosphere : New Data from Laboratory Simulations at Low Temperature, *Advances in Space Research* **16**, 93-103.
- Covaci, A. et Schepens, P. (2001), Mass spectrometric detection in narrow bore (0.10 mm I.D.) capillary chromatography. Fast, sensitive and selective analysis of polychlorinated biphenyls, *Journal of Chromatography A* **923**, 287-293.
- Crowshaw, D. (1998), Analyse simultanée sur deux colonnes pour confirmation d'identité des pesticides chlorés, phosphorés et azotés par chromatographie en phase gazeuse, *Analisis* **26**, M40-M41.
- Dai, Q., Lebron-Aguilar, R., Fernandez-Sanchez, E., Garcia-Dominguez, J. A. et Quintanilla-Lopez, J. E. (1993), The effect of the trifluoropropyl group in polysiloxane stationary phases used for capillary gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **16**, 721-724.
- DeNijs, R. C. M. (1981), Analysis of light hydrocarbons C1-C5 with porous layer open tubular fused silica columns of aluminum oxide. Part 1 : The column., *Journal of High Resolution Chromatography* **4**, 612-615.
- DeZeeuw, J. et De Nijs, R. C. M. (1987), Adsorption chromatography on PLOT columns : a new look at the future of capillary GC., *Journal of Chromatographic Science* **25**, 71-83.

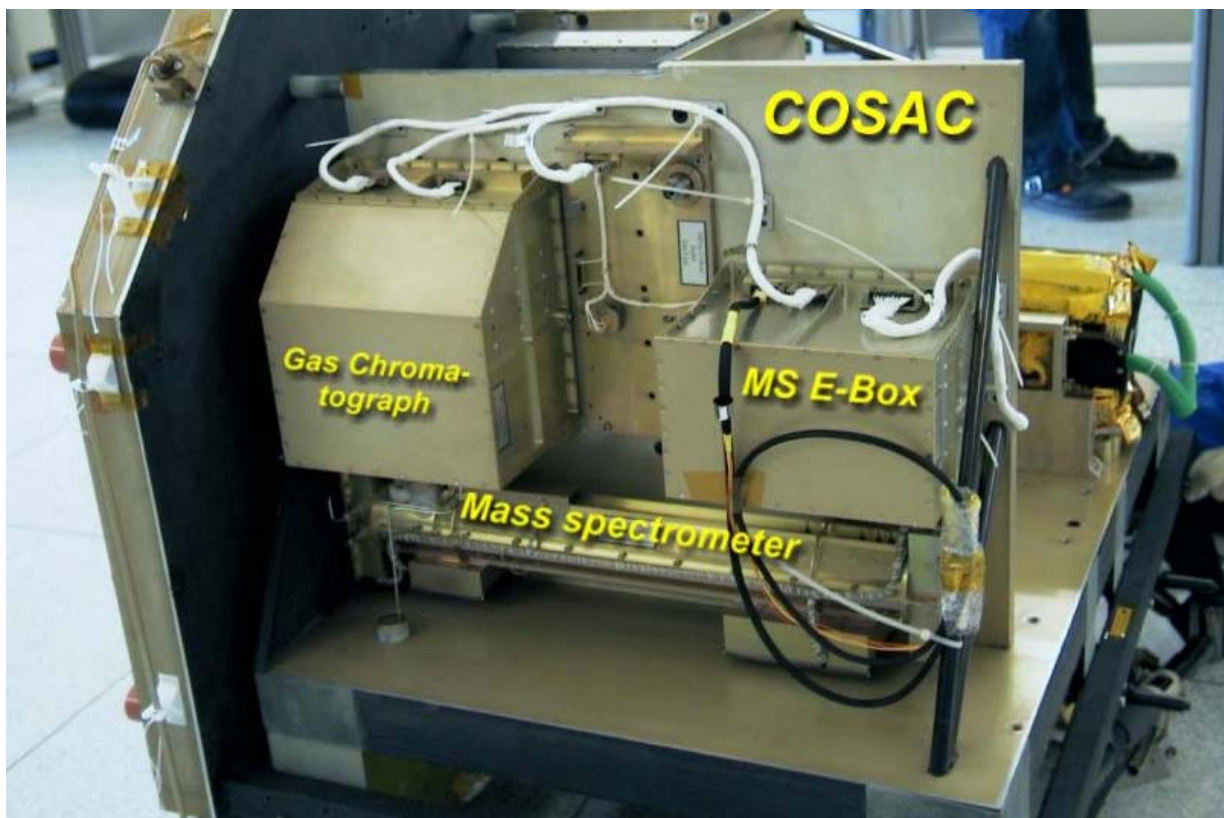
- DeZeeuw, J., DeNijs, R. C. M., Buyten, J. C., Peene, J. A. et Mohnke, M. (1988), PoraPLOT Q : a porous layer open tubular column coated with styrene-divinylbenzene copolymer., *Journal of High Resolution Chromatography* **11**, 162-167.
- DeZeeuw, J., Peene, J. et Vonk, N. , ISC 1998, Roma (It.) **1998a**; 176.
- DeZeeuw, J., Vonk, N. et Peene, J. (1998b), Separation of impurities in light hydrocarbons using a highly stable carbon coated capillary column CP-CarboBOND.,
- Do, L. et Raulin, F. (1992), Gas chromatography of Titan's atmosphere.
- III. Analysis of low-molecular-weight hydrocarbons and nitriles with a Cp-Sil-5 CB WCOT capillary column., *Journal of Chromatography* **591**, 297-301.
- Ehrenfreund, P. et Charnley, S. B. (2000), Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **38**, 427-483.
- Ettre, L. S. (1968), Comparison of open tubular columns of different length: their speed, efficiency, and sample capacity, *Journal of Gas Chromatography* **6**, 404-409.
- Ettre, L. S. (1983), Open tubular columns prepared with very thick liquid phase film
- I. Theoretical basis, *Chromatographia* **17**, 553-559.
- Ettre, L. S. (1984), Performance of open tubular columns as a function of tube diameter and liquid phase film thickness, *Chromatographia* **18**, 477-488.
- Ettre, L. S. (1985), Variation of tube diameter and film thickness of capillary columns, *Journal of High Resolution Chromatography* **8**, 497-503.
- Gonnord, M. F. et Guiochon, G. (1983), Narrow bore open tubular columns for improvement of gas chromatographic analysis time, *Analytical Chemistry* **55**, 2115-2120.
- Gough, T. A. et Simpson, C. F. (1970), Variation of performance of porous polymer bead columns in gas chromatography, *Journal of Chromatography* **51**, 129-137.
- Grall, A. J. et Sacks, R. D. (1999), Column performance and stability for high speed vacuum outlet GC of volatile organic compounds using atmospheric pressure air as carrier gas, *Analytical Chemistry* **71**, 5199-5205.
- Greenberg, J. M. (1998), Making a Comet Nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **330**, 375-380.
- Grob, K. et Grob, G. (1983), Practical aspects of the dependence of polarity on temperature, *Chromatographia* **17**, 481-485.
- Grob, K. et Grob, K. (1977), Are we using the full range of film thickness in capillary gas liquid chromatography, *Chromatographia* **10**, 250-255.
- Gupta, P. K. et Nikelly, J. G. (1991), Consecutive gas chromatograms from parallel columns using a single injection and a common detector, *Analytical Chemistry* **63**, 1264-1270.
- Habram, M., Slemr, J. et Welsch, T. (1998), Development of a dual capillary column GC method for the trace determination of C2-C9 hydrocarbons in ambient air, *Journal of High Resolution Chromatography* **21**, 209-214.
- Hawkes, S., Grossman, D., Hartkopf, A., Isenhour, T., Leary, J., Parcher, J., Wold, S. et Yancey, J. (1975), Preferred stationary liquids for gas chromatography, *Journal of Chromatographic Science* **13**, 115-117.
- Huber, L. (1983), Rapid and simple analysis of natural gas by GC, *Journal of Chromatographic Science* **21**, 519-520.
- Hutte, R. S., Johansen, N. G. et Legier, M. F. (1990), Column selection and optimization for sulfur compounds analyses by gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **13**, 421-426.
- Ingraham, D. F., Shoemaker, C. F. et Jennings, W. (1982), Computer comparisons of variables in capillary gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **5**, 227-235.
- Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Gaspar, M. et Guiochon, G. (1984a), Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 2. Detemination of the curvature of isotherms at zero surface coverage on graphitized carbon black, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5385-5391.
- Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Ladurelli, A. et Guiochon, G. (1984b), Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 1. Derivation of a theoretical model, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5379-5385.
- Ji, Z. et Chang, I. L. (1996), A new look at light hydrocarbon separations on commercial alumina PLOT columns : column selectivity and separation., *Journal of High Resolution Chromatography* **19**, 32-36.

- Ji, Z., Majors, R. E. et Guthrie, E. J. (1999), Porous layer open tubular capillary columns: preparations, applications and future directions, *J. Chromatogr. A* **842**, 115-142.
- Lakszner, K. et Szepeszy, L. (1986), Immobilized very thick film PC-255 capillaries in solvent trace analysis, effect of sample size on solute retention, *Journal of High Resolution Chromatography* **9**, 441.
- Matisova, E. (1992), High resolution gas chromatography of aromatic compounds in multicomponent hydrocarbon mixtures., *Journal of High Resolution Chromatography*. **15**, 213-218.
- Noij, T., Rijks, J. A. et Cramers, C. A. (1988), Problems caused by the activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PLOT columns in the capillary gas chromatographic analysis of volatile organic compounds, *Chromatographia* **26**, 139-141.
- Pasquereau, M., Papagni, J. F. et Montagne, X. , ICE Conference, Capri-Naples, 17-20/09/1997 **1997**.
- Patzelova, V. (1970), Gas chromatographic determination of some sorption properties of zeolites NaX, modified with water presorption, *Chromatographia* **3**, 170-179.
- Rasanen, I., Ojanpera, I., Vartiavaara, J., Vuori, E. et Sunila, P. (1996), The advantage of dual column approach and retention indices combined with refined reporting in gas chromatographic drug screening, *Journal of High Resolution Chromatography* **19**, 313-321.
- Ribiere, J. (1999), Etude d'une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse en vue d'analyse d'environnements cométaires : préparation à la mission spatiale Rosetta, Rapport de maitrise, Créteil.
- Ruan, Z. et Liu, H. (1995), Preparation of 4-vinylpyridine and divinylbenzene porous layer open tubular columns by in situ copolymerization, *Journal of Chromatography* **693**, 79-88.
- Sandra, P., Temmerman, I. et Versteppe, M. (1983), On the efficiency of thick film capillary columns, *Journal of High Resolution Chromatography* **6**, 501-504.
- Schaeffer, H.-J. (1989), Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons, a review of different system practice., *Journal of High Resolution Chromatography* **12**, 69-80.
- Schneider, J. F., Bourne, S. et Boparai, A. S. (1984), Parallel capillary column gas chromatography in the determination of chlorinated pesticides and PCBs, *Journal of Chromatographic Science* **22**, 203-206.
- Schutjes, C. P. M., Vermeer, E. A., Rijks, J. A. et Cramers, C. A. (1982), Increased speed of analysis in isothermal and temperature programmed capillary gas chromatography by reduction of the column inner diameter, *Journal of Chromatography* **253**, 1-16.
- Seferovic, W., Hinshaw, J. V. et Ettre, L. S. (1986), Comparative data on GC capillary columns having various diameters and film thicknesses, *Journal of Chromatographic Science* **24**, 375-381.
- Shen, T. C. et Fong, M. M. (1992), In situ polymerized PLOT columns I : Divinylbenzene, *Journal of Chromatographic Science* **30**, 239-240.
- Shen, T. C. et Fong, M. M. (1994), In situ polymerized PLOT columns III : Divinylbenzene copolymers and dimethylacrylate homopolymers, *Journal of Chromatographic Science* **32**, 36-40.
- Stark, T. J. et Larson, P. A. (1982), Separation of C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons on cross-linked methyl silicone fused silica WCOT columns, *Journal of Chromatographic Sciences* **20**, 341-343.
- Sternberg, R., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. *Encyclopedia of Separation Science*; Wilson, I. D., Adlard, E. R., Cooke, M., Poole, C. F., Eds.; Academic Press: London, 2000; Vol. 9, pp 4212-4220.
- Sternberg, R., Szopa, C., Coscia, D., Zubrzycki, S., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Niemann, H. et Israel, G. (1999), Gas chromatography in space exploration : capillary and micropacked columns for in situ analysis of Titan's atmosphere., *Journal of Chromatography A* **846**, 307-315.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Cottin, H., Raulin, F., Goesmann, F. et Rosenbauer, H. (1999), Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/ dimethylpolysiloxane stationary phase, *Journal of Chromatography* **863**, 157-169.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (2000), Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column., *J. Chromatogr. A* **904**, 73-85.
- Torreti, L., Simonella, A., Dossena, A. et Torreti, E. (1992), Determination of organochlorine pesticide residues by solid phase extraction and dual-column HRGC, *Journal of High Resolution Chromatography* **15**, 99-101.
- Wicar, S., Novak, J. et Ruseva-Rakshieva, N. (1971), Nonideality of the column and retention time in gas chromatography, *Analytical Chemistry* **43**, 1945-1950.

- Wright, B. W. et Lee, M. L. (1980), Rapid analysis using short capillary columns in gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **3**, 352-354.
- Yancey, J. A. (1985), Liquid phases used in packed gas chromatographic columns. Part I. Polysiloxane liquid phases, *Journal of Chromatographic Science* **23**, 161-167.

# Chapitre V.

## Capacités analytiques du système chromatographique évaluées en laboratoire



Modèle de qualification de l'expérience COSAC (source MP Ae de Lindau, <http://roland.mpa.de/gwdg/de/cosac/>).

Une fois la configuration finale du système chromatographique figée, l'étape suivante du travail est la détermination des performances réelles de ce système. Il faut en effet s'assurer d'une part, qu'il remplit effectivement les objectifs initialement définis en permettant la séparation et l'identification des composés qui seront présents dans le noyau cométaire, et d'autre part, que ses performances ne sont pas dégradées par les effets induits par le lancement de la sonde et l'environnement spatial. Plus particulièrement, il est nécessaire d'estimer qualitativement et quantitativement l'influence de la faible pression de sortie de la colonne qui sera présente à la surface de la comète. En effet, cette condition est relativement atypique en chromatographie en phase gazeuse, excepté lorsqu'un chromatographe est couplé à un spectromètre de masse.

L'ensemble des résultats des études menées pour évaluer les performances du système chromatographique dans les conditions opératoires in situ sont présentées dans ce chapitre.

## V.1. Résistance des colonnes aux contraintes spatiales

### V.1.1. Contraintes environnementales

A la suite de la sélection des phases stationnaires et de la détermination des caractéristiques des colonnes de vol, il est nécessaire de s'assurer de leur survivabilité lorsqu'elles sont confrontées aux conditions liées au lancement de la sonde et à l'environnement spatial. A cette fin, une série de colonnes, identiques ou apparentées aux colonnes de vol ont été soumises à différents tests simulant les conditions les plus contraignantes pour les colonnes chromatographiques.

#### V.1.1.a. Nature des tests environnementaux

##### ★ Vibrations

Le premier test est lié à la résistance des colonnes aux vibrations qui sont principalement générées au cours du lancement de la fusée. De **telles vibrations pourraient en effet casser les colonnes**, en particulier au niveau des interfaces avec l'injecteur et le détecteur mais l'utilisation de colonnes métalliques devrait prévenir une telle situation. En revanche, **un décollement des phases stationnaires n'est pas à exclure**. Ceci aurait pour conséquence de modifier les propriétés de rétention des colonnes, empêchant ainsi toute identification des espèces cométaires analysées avec les colonnes défectueuses. Ces tests de vibration ont été effectués à l'Institut d'Aéronomie Max Planck (MPAe) de Lindau (All.) sur des colonnes de type MXT U, 1, 50, 1701 et Carbobond, et ce, après que les colonnes aient été engluées dans une résine permettant leur cohésion et leur isolation thermique (voir p. 137). Le tout a été placé sur un support horizontal sur lequel chaque colonne a été fixée par trois points. Ensuite, ces dernières ont été secouées de deux manières différentes :

- horizontalement puis verticalement avec des fréquences variant de 28 à 100 Hz. Ceci correspond à une gamme de vibration allant du seuil minimal maximal que devraient rencontrer les colonnes au cours du voyage jusqu'au seuil maximum de tolérance requis par l'agence spatiale européenne pour qualifier les instruments.
- dans des directions aléatoires avec des fréquences variables de manière à simuler des conditions plus proches de la réalité.

##### ★ Cycles thermiques sous vide

Le deuxième type de test a consisté à exposer les colonnes à des cycles de températures, les colonnes étant maintenues sous un vide poussé, afin **d'évaluer la possibilité de dégradation de ces phases, soit par décollement qui serait dû à des variations de températures importantes dans des temps très courts, soit par évaporation**

**d'une partie des phases liquides qui sont soumises au vide spatial, ou encore par destruction de ces phases.** En effet, le passage à plusieurs reprises du point de cristallisation (température de transition des phases liquides entre l'état visqueux et l'état cristallin) de la phase stationnaire peut entraîner des dommages irréversibles susceptibles de nuire au bon fonctionnement de la colonne chromatographique. Ces tests ont été effectués à l'Institut d'Astrophysique Spatiale d'Orsay (Fra.) avec la participation du Service d'Aéronomie, sur des colonnes de type MXT U, 1, 65, 1701 et Carbobond.

Les colonnes ont été montées toutes ensembles sur un cylindre posé sur une platine en céramique à l'intérieur de la petite chambre à vide de l'IAS. Le contrôle de la température des colonnes a été assuré par des thermocouples répartis à la surface du cylindre. Le vide de la chambre a atteint  $4.10^{-8}$  kPa et a été contrôlé tout au long de la procédure grâce à des capteurs de pression couplés à la chambre elle même. Enfin, le test s'est déroulé suivant trois phases successives sans interruption :

- les colonnes ont été chauffées durant 96 h à 200°C de manière à permettre le dégazage de composés éventuellement piégés par les phases stationnaires.
- après refroidissement, 13 cycles de température, entre -50°C et +200°C, ont été réalisés avec le maintien de la température maximale durant 1 h à chaque cycle
- 81 cycles, entre +20°C et +200°C, ont ensuite été opérés avec encore une fois un palier de température à 200°C pendant 1 h.

**La deuxième phase est censée représenter le comportement thermique de l'expérience durant sa mise en route et son conditionnement alors que la dernière simule les cycles de température qui devraient s'opérer durant l'analyse des échantillons cométaires.** Cependant, ces tests surestiment le nombre de cycles qu'il devrait y avoir en pratique, de manière à s'assurer de la bonne résistance des colonnes dans les conditions normales de fonctionnement. Le chauffage des colonnes est assuré par des cordons chauffants enroulés sur le cylindre avec elles, et le refroidissement s'effectue par conduction thermique à travers la platine de céramique ce qui explique les différences de gradient de température entre les phases de chauffage et de refroidissement. Les variations de température observées durant une partie de chaque séquence sont représentées sur la figure V.1..

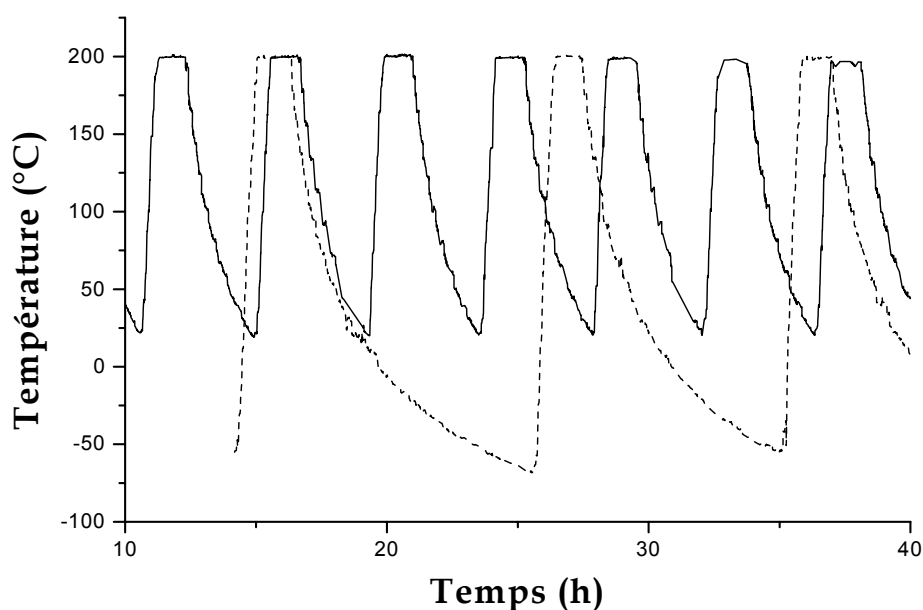


Figure V.1. : Cycles de températures enregistrées durant les tests de cycles thermiques.

### ★ Radiations

Le dernier type de test concerne la résistance aux radiations présentes dans le milieu interplanétaire, c'est à dire principalement les rayonnements gamma et cosmiques qui pénètrent la sonde. En réaction à l'exposition à ce type de rayonnement, **les phases stationnaires pourraient être endommagées par rupture du greffage avec la paroi du capillaire ou plus probablement, subir des modifications de structure qui pourraient influencer sur les propriétés analytiques des colonnes.**

En effet, l'exposition au rayonnement de phases liquides a déjà été utilisée lors de la fabrication de colonnes chromatographiques, comme procédé de réticulation (cross-linking) de ces phases, ce qui permet de renforcer leur cohésion en créant des liaisons chimiques supplémentaires (type Si-C-C-Si ou Si-O-Si). Une étude menée sur des phases à base de cyanosilicones, fabriquées en utilisant ce procédé, a d'ailleurs montré qu'elles avaient une meilleure résistance que les phases produites par des méthodes chimiques classiques, et que l'utilisation du rayonnement ne modifiait pas significativement les performances analytiques des colonnes chromatographiques (Markides et al., 1983). Seulement, aucune donnée n'existe ni sur l'irradiation de telles phases après fabrication, ni sur l'ensemble des autres phases stationnaires.

Par conséquent, des tests ont été menés au département de l'environnement spatial de l'ONERA à Toulouse (Fra.), sur les colonnes de type MXT 1, 50, 65, 1701, U et Carbobond. Afin de simuler les radiations du milieu spatial, les colonnes ont été soumises à des rayons gamma générés par une source radioactive de  $^{60}\text{Co}$  (énergie du rayonnement  $\sim 1,2$  MeV). Les spécifications de rayonnement pour un instrument placé à l'intérieur de Roland correspondent à une dose de 14 krad (avec une marge de 100% d'erreur) au cours de l'ensemble de la durée de la mission. Comme la présence d'oxygène dans l'air pourrait participer à une dégradation ou une recombinaison des phases stationnaires, les colonnes ont été placées dans une chambre sous vide primaire ( $\sim 10^{-3}$  kPa), à une température de  $20^\circ\text{C}$  pendant toute la durée de l'irradiation. Le dépôt moyen d'énergie était de  $0,42 \text{ Gy}(\text{Si}).\text{h}^{-1}$  (dose équivalente absorbée par le silicium en une heure, le silicium constituant la majeure partie de la phase stationnaire). Ce taux de déposition relativement faible est nécessaire pour garantir l'homogénéité de la répartition de la dose dans les colonnes. Pour les mêmes raisons, ces dernières ont été retournées à  $180^\circ$  durant l'expérience. La dose totale de radiations reçue par les colonnes correspond à  $151 \text{ Gy}(\text{Si})$  soit  $15,1$  krad(Si).

#### V.1.1.b. Protocole des tests chromatographiques

Afin d'évaluer l'influence que pourraient avoir ces différentes contraintes environnementales sur les colonnes chromatographiques et plus particulièrement sur les phases stationnaires, les performances de colonnes similaires ou identiques aux colonnes de vol (tableau V.1.) ont été évaluées avant et après chacun des tests environnementaux.

Ces analyses ont été menées sur le même appareil (PE Autosystem) avec une injection à la seringue (mode split,  $d_{\text{split}} \approx 75 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ ) de manière à éviter toute modification des propriétés chromatographiques qui pourrait être due à des effets d'appareillage. La pression atmosphérique a été utilisée comme pression de sortie pour l'ensemble des colonnes, et les conditions opératoires, propres à chaque colonne (tableau V.1.) ont été reproduites avant et après chaque test. Les performances chromatographiques ont été évaluées en injectant, dans chaque colonne, un mélange de composés représentatifs des familles chimiques ciblées par chaque colonne, et dont les temps d'élution se répartissent sur une large gamme de rétention. **Pour évaluer l'influence potentielle des contraintes environnementales sur les phases stationnaires, deux paramètres ont été mesurés : le temps de rétention et la largeur des pics chromatographiques mesurée à mi-hauteur, qui représente l'efficacité de la colonne. La comparaison des valeurs obtenues avant et après chaque test permet alors de déduire la robustesse des colonnes et des phases associées.**



Colonnes		Cycles thermiques			Irradiation			Vibrations		
Carbobond	Caractéristiques*	15	0,25	6	10	0,25	10	10	0,25	10
	C.O.**	30		120	60		150	80		150
MXT U	Caractéristiques	15	0,28	10	10	0,18	3	10	0,25	5
	C.O.	120		150	120		150	90		150
MXT 1	Caractéristiques	10	0,18	0,6	10	0,18	0,6	10	0,18	0,2
	C.O.	40		150	50		140	80		150
MXT 50	Caractéristiques	-	-	-	15	0,18	1,2	15	0,18	1,0
	C.O.	-		-	30		150	30		150
MXT 65	Caractéristiques	10	0,18	0,4	10	0,18	0,4	-	-	-
	C.O.	40		150	30		150	-		-
MXT 1701	Caractéristiques	10	0,18	0,6	10	0,18	0,6	15	0,18	1,0
	C.O.	40		150	60		140	30		150

\*:  $L$  (m) ;  $D.I$  (mm) ;  $d_f$  ( $\mu$ m) - \*\*: conditions opératoires  $T$  ( $^{\circ}$ C) ;  $p_i$  (kPa).

**Tableau V.1. :** Colonnes chromatographiques ayant été soumises aux tests environnementaux et conditions opératoires des tests chromatographiques.

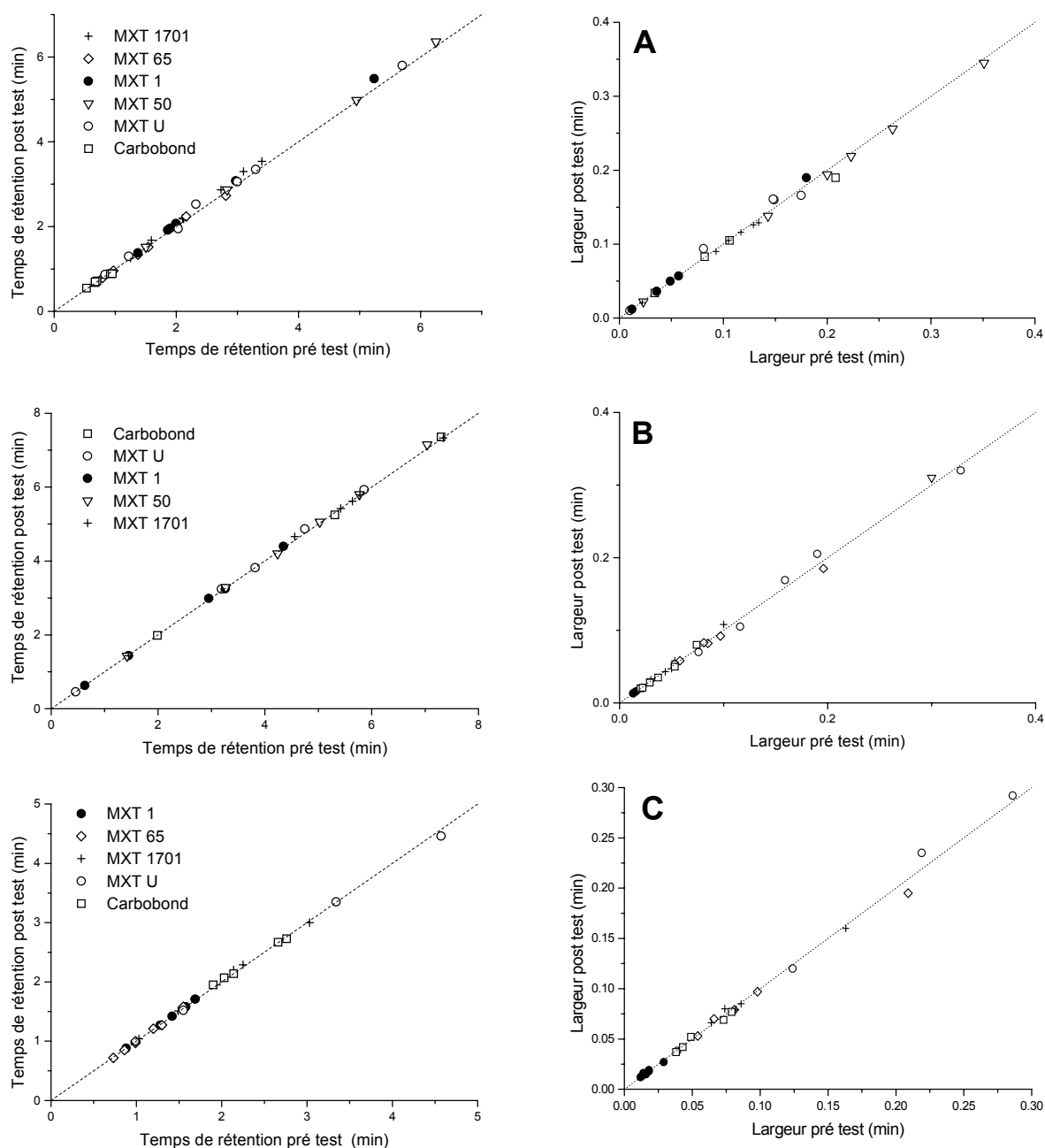
#### V.1.1.c. Résultats

##### ★ Tests considérés de manière indépendante

Les résultats de l'étude sont présentés sur la figure V.2., les valeurs précises étant présentées dans l'annexe 8. D'après les graphiques, **il apparaît que les valeurs mesurées avant et après chaque test sont très proches, à la fois pour le temps de rétention et la largeur des pics chromatographiques**. Aucun écart significatif au comportement idéal des colonnes (droite sur les graphiques) n'est donc observé, et la dispersion de certains points autour du cas idéal reste cependant incluse dans le domaine d'erreur du à la répétabilité de l'injection (annexe 3). De plus, contrairement à des observations qui ont été effectuées avec des colonnes en polyimide (Barry et al., 1983), aucun de ces tests ne semble dégrader le revêtement des colonnes. On peut donc conclure que **les colonnes chromatographiques testées et leurs phases stationnaires n'ont pas subi de dégradation au cours de chacun des tests environnementaux**. Par conséquent, et bien que peu de colonnes aient subi plusieurs de ces tests, elles doivent être capables de résister aux trois contraintes environnementales prises indépendamment les unes des autres.

##### ★ Tests cumulés

Cependant, les tests réalisés ne permettent pas d'évaluer la résistance des colonnes à deux ou trois contraintes agissant simultanément, ce type de tests n'étant pas réalisable pour des raisons pratiques. On peut néanmoins estimer que les phases solides testées ne voient pas leur structure se modifier avec les conditions de pression et de température auxquelles elles seront exposées durant la mission. Elles ne doivent donc pas être sensibles à la superposition des contraintes environnementales. En revanche, les phases stationnaires liquides voient leur structure modifiée lorsqu'elles sont soumises à des basses températures, ce qui peut changer leurs propriétés mécaniques et d'absorption du rayonnement. Si on tient compte du déroulement de la mission, on peut cependant imaginer que les contraintes mécaniques les plus fortes s'exprimeront au cours du décollage de la fusée et que durant le



**Figure V.2 :** Courbes représentatives des temps de rétention et des largeurs à mi-hauteurs des pics de séries de composés injectés dans chaque colonne chromatographique avant et après chaque test environnemental : (A) test de vibrations, (B) test de radiations, (C) test de cycles thermiques sous vide. Chaque point représente un composé (voir Annexe 8 pour le détail) et la ligne pointillée représente le comportement idéal.

voyage de la sonde, peu de vibrations seront ressenties par les colonnes chromatographiques. Dans ces conditions, il est probable que les colonnes ne subiront pas de fortes vibrations lorsqu'elles seront aux températures les plus basses et que, par conséquent, les conclusions données précédemment sont toujours valables dans ce cas. En revanche, il est certain que les colonnes seront simultanément exposées au froid et aux sources de rayonnement lorsque la sonde sera en route vers la comète P/Wirtanen. Dans ce cas, aucune donnée n'a été trouvée sur les modifications de l'absorption des rayonnements mais on peut penser qu'elle ne devrait pas être suffisamment importante pour dégrader la phase stationnaire.

★ Conséquences pour les colonnes de vol

**Par conséquent, sur l'ensemble des colonnes chromatographiques qui ont subi les tests environnementaux, quatre des cinq colonnes chromatographiques (MXT 20 exceptée) utilisées pour l'instrument de vol sont qualifiées.** Pour la colonne MXT 20, aucun test n'a été effectué directement sur cette colonne, cependant, des colonnes contenant des phases stationnaires de la même famille (PDMDPS) ont subi l'ensemble des tests. Si la présence du substituant phényl fragilisait la phase stationnaire, les phases contenant les plus grandes quantités de substituant phényl (50 et 65%) devraient être les plus sensibles à une action potentielle des contraintes environnementales, puisque nous avons démontré que la phase de PDMS pure (colonne MXT 1) ne subit aucune dégradation. Or comme le prouvent les résultats, ces phases ne sont pas affectées par les traitements auxquels elles ont été soumises. Considérant que les phases de cette famille doivent avoir un comportement linéaire, **l'ensemble des phases de la famille des PDMDPS ne doivent pas être affectées par les conditions régnant dans l'instrument de vol et elles sont donc toutes qualifiées pour être embarquées dans celui-ci, du point de vue strictement environnemental.**

Par conséquent, et bien que d'autres auteurs aient rapportés la bonne résistance d'autres colonnes aux contraintes spatiales (Brazhnikov et Mukhin, 1971 ; Fomes et al., 1999), c'est la première fois que sont effectués l'ensemble des tests présentés dans ce chapitre sur ce type de colonnes chromatographiques. Ils prouvent la robustesse des colonnes de manière générale, et plus particulièrement celle des colonnes de l'expérience COSAC (des résultats similaires ont été obtenus pour les colonnes chirales (U. Meierenrich, Communication privée)), ce qui leur confère des qualités adaptées à une utilisation dans l'espace. L'unique paramètre dont ne tiennent pas compte ces expériences est la durée d'exposition des colonnes aux contraintes spatiales durant le voyage (11 ans). En effet, bien qu'il ait été rapporté que les performances analytiques de colonnes ne variaient pas pendant plusieurs années (Sojak et Rijks, 1976) et que nous ayons observé cette propriété sur des colonnes utilisées pour cette étude (annexe 9), aucune donnée n'est disponible quant à l'exposition prolongée des phases stationnaires liquides aux pressions réduites, qui pourrait contribuer à les faire s'évaporer. Bien que les tests déjà effectués sous vide semblent montrer une bonne tenue de ces phases stationnaires, un jeu de colonnes identiques aux colonnes de l'instrument de vol devrait être stocké dans les conditions similaires à celles de l'expérience COSAC durant la durée du voyage de la sonde, afin de simuler le vieillissement de la colonne et ainsi de pouvoir évaluer son influence potentielle sur les performances chromatographiques des colonnes.

### V.1.2. Eau

D'après les observations (voir (Krankowsky, 1991) et (Crovisier et Bockelée-Morvan, 1999) pour exemple), l'eau est la principale espèce chimique émise par le noyau et les modèles de composition cométaire estiment qu'elle représente 80% de la matière volatile du noyau (Greenberg, 1998). Une quantité significative d'eau sera donc présente dans les échantillons prélevés par le système d'échantillonnage de la sonde. La présence d'un système d'élimination de cette eau par adsorption sélective (Rosenbauer et al., 1999), initialement prévue, a été abandonnée compte tenu de la trop grande complexité de mise en œuvre d'un tel système. De plus, un moyen "simple" d'élimination de l'eau dans l'échantillon serait de chauffer faiblement le four en le laissant ouvert au vide. L'eau étant l'un des composés les plus volatils, elle devrait sublimer rapidement, mais, ceci se ferait au risque de perdre une partie des autres éléments volatils présents dans l'échantillon. L'eau sera donc finalement injectée dans les colonnes chromatographiques. Par conséquent, une série de tests a été menée sur les colonnes de vol afin d'évaluer si la présence d'eau entraîne des perturbations dans l'analyse des composés injectés dans les colonnes.

En effet, ce type de perturbation a déjà été observé avec certaines phases stationnaires. Dans le cas des phases solides, il a été montré que les propriétés des tamis moléculaires de type zéolites (Patzelova, 1970) peuvent être significativement modifiées par la présence d'eau dans l'échantillon (Aubeau et al., 1965). De même, certains polymères poreux utilisés dans les colonnes remplies montrent une tendance à adsorber l'eau (Gough et Simpson, 1972). Pour les films liquides, l'influence de l'eau sur les propriétés des phases à base de PEG a déjà été montrée à plusieurs reprises (Grob et Habich, 1983). Dans ce cas, la présence d'eau a tendance à élargir les pics chromatographiques, à diminuer la rétention des composés apolaires et au contraire, à augmenter celle des composés polaires. Ceci est expliqué par une dissolution de l'eau dans la phase stationnaire qui augmente temporairement sa polarité. Cet effet, appelé "trempage de phase" (phase soaking), est dépendant de la taille de l'échantillon. Il est non reproductible car une partie de l'eau reste adsorbée définitivement si la colonne n'est pas conditionnée, ce qui augmente sa polarité. Par conséquent, l'interprétation des données collectées par une telle colonne, si elle était sélectionnée, serait très incertaine. Néanmoins, le trempage de phase peut être utilisé de manière bénéfique du point de vue analytique, dans le cas où l'eau est introduite de manière continue dans la colonne, par exemple dans le gaz vecteur (Berezkina et al., 1996 ; Chen et Rohwer, 1999). Cependant, aucune donnée quantitative n'existe concernant les phases liquides à base de siloxane.

Enfin, ces tests permettent également d'évaluer l'influence de la présence d'eau sur la réponse du détecteur car il apparaît que la présence d'eau dans des échantillons analysés avec des détecteurs de type PID, ECD et FUVd perturbe grandement la ligne de base (Kolb et al., 1996 ; Middleditch et al., 1987) ce qui est une source de difficulté supplémentaire pour l'interprétation des données et notamment, pour la quantification des espèces analysées.

#### V.1.2.a. Protocole d'étude

Les expériences ont été menées sur les colonnes chromatographiques sélectionnées pour l'expérience COSAC. La colonne MXT U a été étudiée avec le chromatographe HP 5890 Series II alors que les quatre autres colonnes ont été étudiées avec le chromatographe Varian CP 3800. L'ensemble des expériences se sont faites en utilisant l'injection à la seringue (gaz pour la colonne Carbobond et liquide pour les autres) en mode split (rapport de split~1:150) et les DCT comme systèmes de détection. L'eau utilisée est de l'eau distillée.

Les colonnes chromatographiques ont été soumises à deux types de tests.

Etant donné que dans l'instrument de vol, les colonnes devraient être amenées à analyser plusieurs échantillons, une première série de tests a servi à évaluer l'action d'injections répétée d'eau dans les colonnes chromatographiques sur leurs performances analytiques. Comme précédemment, un mélange de composés a été sélectionné et injecté dans les colonnes chromatographiques pour en évaluer les capacités analytiques. Après élution de l'ensemble des composés, une injection d'une quantité importante d'eau (10 µL dans l'injecteur) est effectuée dans la colonne chromatographique. A la suite de cette injection, le mélange de référence est à nouveau analysé et les performances réévaluées. Ceci est répété à plusieurs reprises afin d'observer une éventuelle évolution avec le nombre d'injections d'eau. Les expériences effectuées avec le chromatographe Varian ont été menées à 30°C et une pression de sortie de colonne de 10 kPa alors que la colonne MXT U a été testée à 90°C et une pression de sortie de colonne de 20 kPa.

Le second test a consisté à injecter de l'eau en même temps qu'un mélange test afin de comparer les valeurs mesurées avec celles du mélange sec. Pour cela, une partie du mélange est directement dilué dans l'eau (environ 10% (v/v)) et 10 µL de la solution est injectée dans le chromatographe afin de majorer la quantité d'eau introduite dans la colonne pour qu'elle soit supérieure à la quantité maximum d'eau qui devrait être injectée effectivement (~6,7 µL liquide).

### V.1.2.b. Résultats

★ Injection séparée eau/mélange test

Les résultats des mesures effectuées pour le premier test sont présentés dans le tableau V.2.. D'après ce dernier, on constate que les temps de rétention sont identiques avant et après l'injection d'eau. De plus, les efficacités mesurées ne diffèrent que très peu, ces différences n'étant pas significative si l'on tient compte des erreurs de mesure et de la répétabilité de l'injection (annexe 3). Par conséquent, **les colonnes chromatographiques sélectionnées et leur phase stationnaire ne sont pas sensibles à la répétition du passage de quantités importantes d'eau.** Alors que ces résultats étaient attendus pour les colonnes PLOT en raison du caractère hydrophobe de leurs phases stationnaires, **ils montrent que les colonnes WCOT que nous avons sélectionnées et dont les phases stationnaires sont principalement composées de PDMS, sont résistantes à l'eau.** Ces résultats confirment l'observation faite par Middleditch (Middleditch et al., 1987) que les performances d'une colonne (dont la phase est 100% PDMS) qu'il a utilisé pour l'analyse d'échantillons dissous dans l'eau n'étaient pas modifiées après quelques dizaines d'injections dans la colonne. Cependant, il a également rapporté une dégradation des chromatogrammes (forme des pics altérée) après quelques centaines d'injections et une longue période d'utilisation de la colonne. On peut donc se demander si on observerait le même effet sur les colonnes que nous avons sélectionnées. Cependant, une telle étude n'a pas été nécessaire. En effet, à la différence des

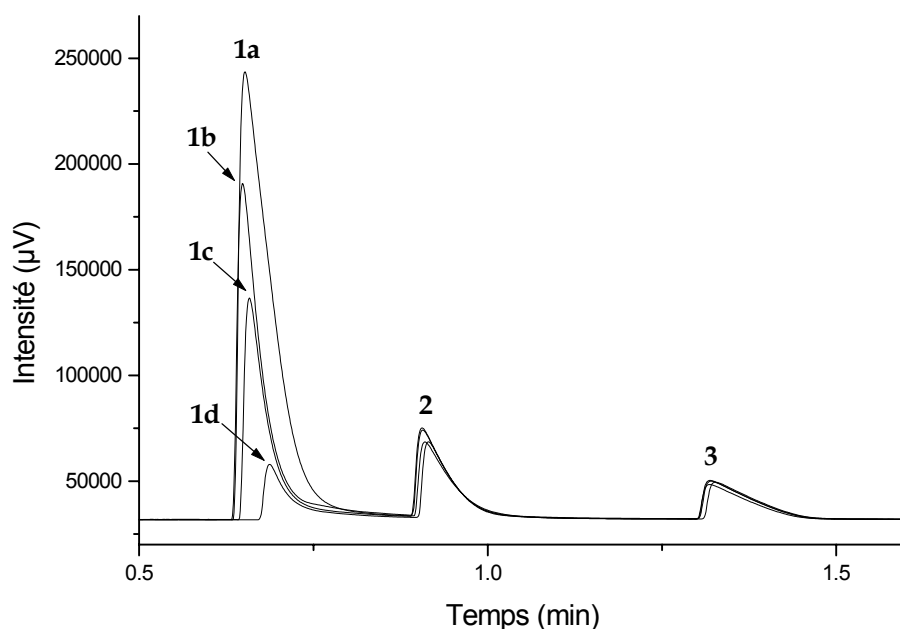
Colonnes		Test	Composés					
Carbobond	t <sub>R</sub> (min)		CO	CO <sub>2</sub>	Méthane	Ethyne		
		Pre	0,73	2,79	2,63	7,75		
	N	Post	0,72	2,79	2,63	7,74		
		Pre	8178	3867	5252	6473		
MXT U	t <sub>R</sub> (min)		Ethane	Propane	Méthanol	Méthyl formate		
		Pre	0,38	0,51	0,96	1,38		
	N	Post	0,38	0,51	0,97	1,38		
		Pre	2518	4642	2045	2037		
MXT 1	t <sub>R</sub> (min)		Octane	Pentanol	p-Cymène	Propyl benzène		
		Pre	1,27	1,05	7,65	4,02		
	N	Post	1,23	1,09	7,64	4,00		
		Pre	18462	10473	15927	18804		
MXT 20	t <sub>R</sub> (min)		Méthanol	Acétone	Hexane	Isobutyronitrile	Méthyl propionate	Toluène
		Pre	0,93	1,67	2,39	5,37	4,47	14,30
	N	Post	0,94	1,67	2,38	5,34	4,46	14,26
		Pre	16474	7060	4364	6049	8014	10892
MXT 1701	t <sub>R</sub> (min)							
		Pre	1,44	2,65	2,80	10,44	6,10	16,77
	N	Post	1,44	2,65	2,80	10,43	6,11	16,77
		Pre	13581	10140	7043	13907	16729	14092
		Post	13071	10343	7292	13693	16807	13879

**Tableau V.2. : Rétention et efficacité des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC avant et après injection répétée d'eau.**

expériences de Middleditch, les colonnes de l'expérience COSAC ne subiront pas autant de passage d'eau puisqu'il ne devrait y avoir au total qu'une dizaine d'injections dans les colonnes chromatographiques, que les échantillons injectés ne contiendront pas tous de l'eau, et que toutes les injections ne se feront pas dans l'ensemble des colonnes. Par conséquent, le test que nous avons effectué est plus représentatif du fonctionnement de l'expérience de vol que de celle de Middleditch. De plus, la technologie de fabrication des colonnes a significativement évolué depuis que ces études ont été faites et elles ont certainement permis d'améliorer la résistance des colonnes chromatographiques, notamment en développant des procédés de désactivation performants des colonnes. Mais bien que l'ensemble des résultats obtenus soient concluants, ils ne prouvent pas que les propriétés chromatographiques des colonnes chromatographiques ne sont pas temporairement affectées lorsque l'échantillon contient de l'eau. C'est pourquoi le second test a été effectué afin d'évaluer cette possibilité.

#### ★ Injection simultanée eau/mélange test

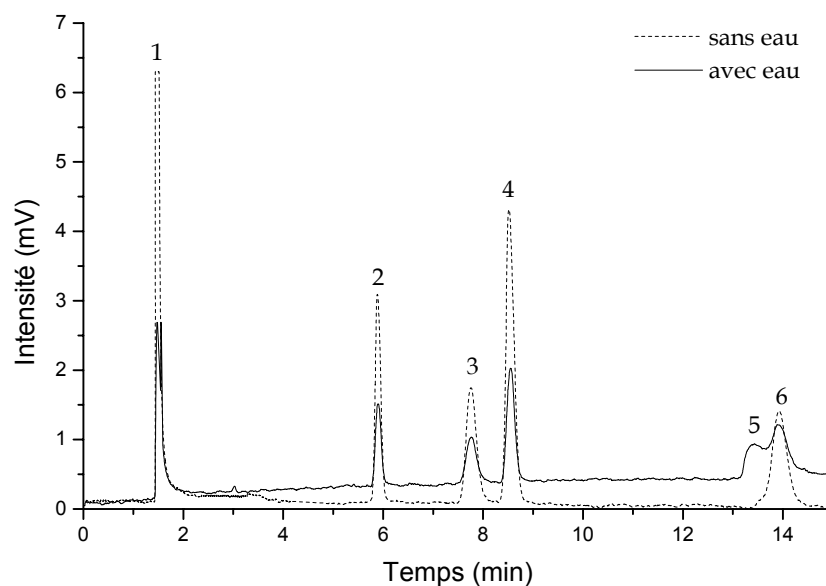
Les figures V.3. et V.4. présentent des chromatogrammes effectués en présence d'eau sur les colonnes à film solide. On constate que pour **la colonne MXT U**, la présence de quantités croissantes d'eau dans l'échantillon injecté, qui contient la même quantité de méthanol et de méthyl formate, ne modifie ni le temps de rétention de ces composés, ni l'efficacité de la colonne à leur encontre. Or, si il existait une interaction entre l'eau et le polymère poreux (adsorption irréversible par exemple) qui perturbe l'analyse, l'introduction de quantités croissantes d'eau amplifierait la perturbation. Par conséquent, on peut conclure que **l'eau n'interfère pas avec l'analyse des autres composés**. De plus, aucune interférence pour l'analyse qualitative et quantitative de composés polaires (tels que les alcools) n'est introduite par la présence de l'eau dans l'échantillon, comme cela a été montré pour des colonnes remplies de polymère de type Porapack Q (A'Campo et al., 1981 ; Gassiot-Matas et Monrabal-Bas, 1970). Enfin, on constate que l'eau est éluée rapidement. Par conséquent, une injection massive pourrait peut être perturber l'analyse mais comme le montre la figure V.3.,



**Figure V.3. :** Séparation d'échantillons contenant du méthanol, du méthyl formate et de l'eau en quantité croissante avec la colonne MXT U : (a) 40% (v/v) H<sub>2</sub>O, (b) 50% (v/v) H<sub>2</sub>O, (c) 75% (v/v) H<sub>2</sub>O, (d) 84% (v/v) H<sub>2</sub>O.

Conditions opératoires : T=90°C, p<sub>i</sub>=150 kPa, p<sub>o</sub>=20 kPa, split ratio=1:150.

Pics : 1 = Eau, 2 = Méthanol et 3 = Méthyl formate.



**Figure V.4.** : Superposition de chromatogrammes obtenus avec la colonne Carbobond, d'un mélange de composés en absence et en présence d'eau (~5% v/v).  
Conditions opératoires :  $T=70^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=10\text{ kPa}$ , split ratio=1:110.  
Pics : 1 =  $\text{N}_2$ , 2 =  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 3 = Xe, 4= $\text{C}_2\text{H}_4$ , 5= $\text{H}_2\text{O}$  et 6= $\text{C}_2\text{H}_6$ .

même le méthanol, qui est élué immédiatement après l'eau, n'est pas perturbé par sa présence, et ce quelle que soit la quantité d'eau injectée. Il semble donc exclu que l'eau soit une source de perturbation pour l'analyse faite avec la colonne MXT U. Il faut noter que l'on observe le même phénomène avec la colonne utilisant le polymère de type Q (Szopa et al., 2001). Cette étude confirme donc l'intérêt de l'utilisation des polymères poreux pour l'analyse d'échantillon contenant de l'eau comme l'avait constaté Hollis (Hollis et Hayes, 1966), le premier à avoir utilisé ce type de phase stationnaire, ainsi que Cook (Cook et Ross, 1972).

Dans le cas de **la colonne Carbobond**, on constate (figure V.4.) que **la présence d'eau n'affecte pas non plus la rétention des composés et l'efficacité de la colonne**. On constate également que le pic chromatographique de l'eau est déformé (trainée) et qu'elle est éluée après l'ensemble des composés ciblés par cette colonne ( $\text{C}_2\text{H}_6$  excepté). Par conséquent, elle ne peut gêner l'analyse de ces composés, même si il est attendu que l'eau devrait principalement dégazer avec eux, et qu'elle pourrait être le composé majoritaire de l'échantillon injecté dans cette colonne. La colonne Carbobond apparaît donc apte à être utilisée dans l'instrument de vol, au contraire des tamis moléculaires de type zéolite.

**Les films solides sélectionnés sont donc, au contraire de la plupart des films solides (Ji et al., 1999), non sensibles à la présence d'eau dans l'échantillon.** On voit par ailleurs que l'eau est retenue par ces deux colonnes qui peuvent donc permettre son analyse, mais l'utilisation du polymère poreux est avantageuse car la forme du pic de l'eau est correcte, confirmant ainsi les observations faites sur les polymères poreux dans les colonnes remplies (Gough et Simpson, 1970).

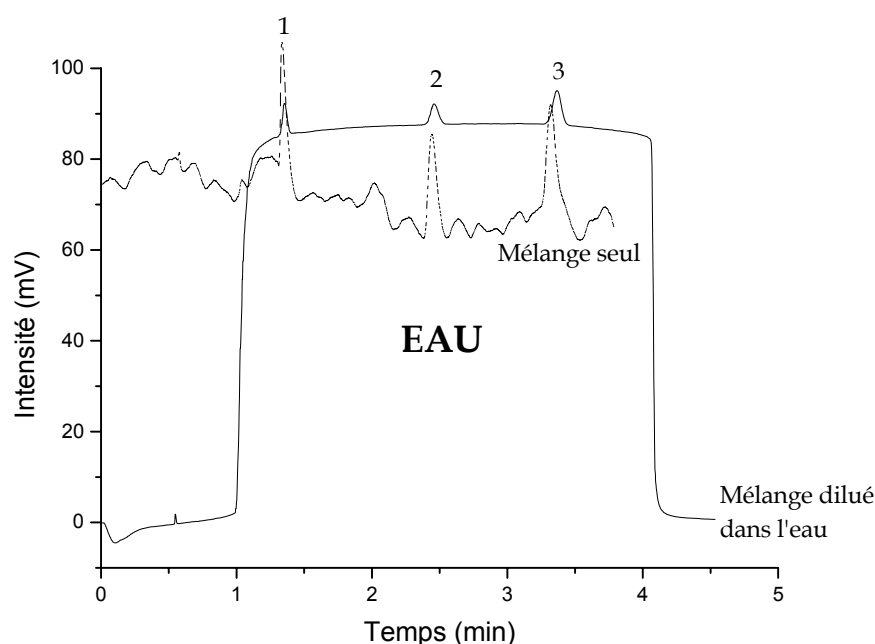
Dans le cas des colonnes WCOT, on constate que l'eau est éluée très rapidement (tableau V.3.). Elle peut donc, comme pour la colonne MXT U, interférer avec l'analyse des autres composés présents dans l'échantillon. Toutefois, l'injection massive d'eau en même temps qu'un mélange de composés provoque l'apparition d'un plateau (figure V.5. et annexe 10) qui est lié à une modification de l'intensité de la ligne de base. Cet effet a déjà été observé

T	Carbobond	MXT U	MXT 20	MXT 1701	MXT 1
30°C	17,72	4,05	0,79	1,02	0,30
60°C	6,69	1,48	0,78	0,80	0,28

**Tableau V.3.** : Temps de rétention de l'eau mesurés avec les colonnes de vol, dans les conditions opératoires in situ ( $p_i=150$  kPa,  $p_o=10$  kPa (20 kPa pour la colonne MXT U)).

lors d'études préliminaires effectués au LISA pour le piégeage de l'eau (Duprat et Meunier, 1998), ainsi que lors de l'analyse des composés chlorés présents dans l'eau avec un détecteur à capture d'électrons (Middleditch et al., 1987), ou encore lors de l'analyse de composés halogénés à l'aide d'un TCD (Rooney et al., 1979). Il peut être interpréter par l'existence d'un effet de condensation de l'eau (Grob, 1981) dans la colonne (solvent flooding) qui provoque un étalement spatial de l'eau dans le capillaire, donnant lieu à un signal sous forme de plateau en sortie.

Cependant, **on constate que les propriétés des pics des composés injectés en même temps que l'eau ne sont pas significativement modifiées** (figure V.5. et annexe 10). On peut cependant noter l'existence d'écarts de temps de rétention qui sont peu significatifs comparés à la répétabilité de l'injection (annexe 3), et ils ne sont pas aussi importants que ceux observés par Burns (Burns et al., 1982) dans une étude menée avec une colonne en polyimide similaire à la colonne MXT 1 mais 6 fois plus longue. La différence avec les résultats de Burns peut provenir du fait que la colonne contient moins de phase stationnaire ou que le procédé de fabrication de la phase de vol entraîne une non action de l'eau sur la colonne. Ces écarts de temps de rétention observés n'empêcheront donc pas la bonne identification des composés correspondants. La seule incertitude résidant à la suite de ce test concerne les composés qui peuvent être élués lors de la "montée" ou de la "descente" du plateau engendré par la présence d'eau. Je n'ai cependant pas étudié cette question compte tenu du nombre restreint de composés qui pourraient être impliqués, et également en tenant compte du fait qu'il y a peu de chances qu'une telle quantité d'eau soit injectée effectivement dans les colonnes à film liquide. La majeure partie de l'eau devrait en effet avoir sublimé lors des premiers paliers de chauffage de l'échantillon dont les gaz issus devraient être injectés



**Figure V.5.** : Chromatogrammes d'un mélange de composé injecté seul, puis dilué dans l'eau (~1% (v/v)), obtenus avec la colonne MXT 1701 de vol.

Conditions :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150$  kPa,  $p_o=10$  kPa. Pics : 1=Méthanol, 2=Acétone, 3=Acétonitrile.



dans les colonnes à phase solide. Pour des raisons de temps, la colonne de vol MXT 1 n'a pas subi le second test mais compte tenu de son appartenance à la famille des colonnes WCOT, il est plus que probable que son comportement s'apparente à celui des colonnes MXT 20 et 1701.

Compte tenu des résultats présentés dans cette partie, **on peut donc conclure que la qualité des colonnes et des procédés de désactivation utilisés aujourd'hui permet réellement d'utiliser les phases stationnaires liquides à base de silicone pour analyser des échantillons contenant de l'eau.** Ces dernières ne souffrent plus de perturbation significative de leur performances, contrairement aux colonnes fabriquées il y a une dizaine d'années seulement (Grob et al., 1989), et en dépit de la possibilité de clivage de la réticulation des atomes de silicium par l'eau (Blomberg, 1982). De plus, il faut souligner l'intérêt de l'utilisation des DCT comme détecteur, puisque la présence d'eau ne constitue pas une barrière à l'analyse d'échantillons contenant de l'eau compte tenu de la superposition du signal des solutés à celui de l'eau. Au contraire, d'autres détecteurs (y compris le DIF) laissent apparaître un signal parasite ("pic négatif" par exemple) pouvant perturber l'analyse d'échantillons aqueux.

En conclusion, **ces études prouvent que le système chromatographique de l'expérience COSAC est adapté à l'analyse des échantillons cométaires qui contiennent de l'eau en abondance.**

## V.2.Efficacité

Comme nous l'avons vu précédemment, l'efficacité d'une colonne chromatographique dépend de la vitesse de gaz vecteur qui entraîne les solutés dans la colonne, et il existe une valeur de la vitesse pour laquelle l'efficacité est maximale. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude de l'efficacité de l'ensemble des colonnes afin d'évaluer les meilleures conditions dans lesquelles celles-ci devront être utilisées, et plus particulièrement la pression en tête de colonne qui sera fixe, quelle que soit la température opératoire. De plus, l'utilisation de pressions réduites en sortie de colonne va également influencer cette efficacité en modifiant la vitesse du gaz vecteur. Il est donc nécessaire d'évaluer l'effet de l'utilisation de pressions réduites en sortie de colonne sur l'analyse. Cet effet est le plus couramment rencontré en laboratoire lors de l'utilisation de systèmes couplés CPG-SM, l'utilisation d'un SM nécessitant que sa chambre de détection soit mise sous vide afin d'éviter la génération d'ions parasites. Seulement, il existe peu de données sur l'utilisation du vide en CPG classique, ainsi que sur la comparaison des capacités analytiques lors du passage de la pression atmosphérique en sortie de colonne à une pression réduite. Ce sont donc les raisons pour lesquelles j'ai mené une étude sur l'efficacité des colonnes de l'expérience COSAC.

### V.2.1.Mode opératoire

Les colonnes chromatographiques MXT 20, MXT 1701 et Carbobond ont été étudiées avec le chromatographe Varian CP 3800 alors que les colonnes MXT 1 et MXT U l'ont été avec le chromatographe HP 5890 series II. L'injection avec une vanne à gaz a été utilisée avec la colonne Carbobond et l'injection avec un injecteur seringue en mode diviseur a été employé avec l'ensemble des autres colonnes. Pour l'étude de la colonne MXT U, le rapport de division a été maintenu constant pour chaque pression en tête de colonne afin que la quantité de composé injectée dans la colonne soit toujours la même, et ainsi exclure l'influence de la quantité injectée dans le calcul d'efficacité. Entre deux et quatre composés ont été sélectionnés pour effectuer l'étude des colonnes chromatographiques, en fonction de critères de rétention et de leur nature chimique. On opère le mélange de ces composés, qui sont injectés dans la colonne à différentes pressions en tête de colonne. La gamme de

pression varie de 105 kPa à 350 kPa absolus, avec des intervalles compris entre 10 kPa et 50 kPa. Pour chaque point expérimental obtenu, au minimum deux mesures ont été effectuées pour vérifier la validité des temps de rétention et de la largeur des pics chromatographiques. Cette opération a été répétée à 30°C et 60°C en utilisant dans un premier temps la pression ambiante du laboratoire comme pression de sortie de colonne, et ensuite, une pression comprise entre 1 et 10 kPa en sortie de colonne à l'aide du système de pompage décrit précédemment (chapitre III.3.1.c.).

Cependant, ces pressions sont beaucoup plus importantes que la pression de surface de la comète estimée à  $10^{-5}$  kPa (Arpigny, 1994) et il est légitime de se demander dans quelle mesure les résultats obtenus à de telles pressions de sortie sont représentatifs de ceux obtenus dans les conditions réelles d'analyse in situ. Pour cela, une relation (5.1.) mise en évidence par Kelley (Kelley et Walker, 1969) a été utilisée. Elle permet de déterminer la pression de gaz en chaque point d'une colonne chromatographique de type capillaire en fonction des pressions d'entrée et de sortie de la colonne. Cette relation dépend de la longueur de la colonne et n'est valable que pour des pressions ne dépendant pas du temps, ce qui est le cas ici.

$$p(x) = \left[ (p_0^2 - p_i^2) \frac{x}{L} + p_i^2 \right]^{1/2} \quad (5.1.).$$

Si on regarde l'influence de la variation de la pression de sortie de colonne entre 0 kPa et la pression atmosphérique sur le profil de pression à l'intérieur de colonnes capillaires de longueur identiques aux colonnes sélectionnées (figure V.6.), on constate que les profils sont très proches pour des pressions de sortie de colonne comprises entre 0 et 20 kPa, alors qu'au delà, ils divergent de manière significative. On en déduit qu'une variation de la pression de sortie de colonne dans cet intervalle ne devrait pas entraîner de modification significative des propriétés de rétention des colonnes capillaires. Afin de le confirmer, le temps de rétention de quelques composés ont été mesurés en fonction de la pression en sortie de colonne, pour une pression d'entrée fixe (figure V.7.). On constate qu'en deçà de 10 kPa, le temps de rétention n'évolue plus et qu'entre 25 kPa et 1 kPa, la rétention ne diminue pas

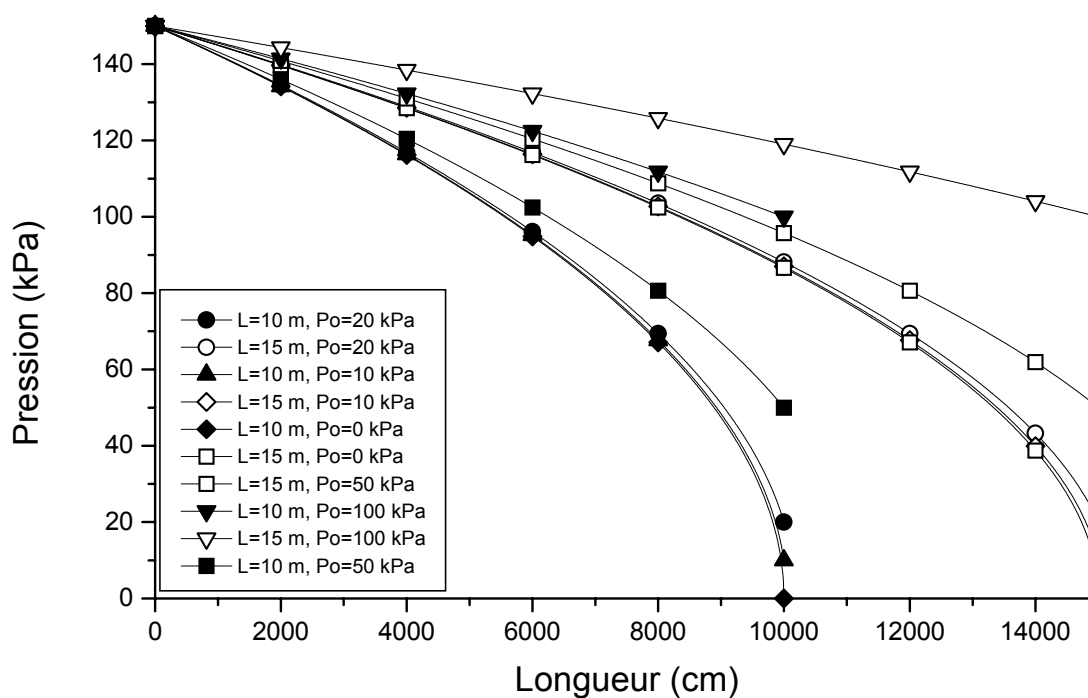
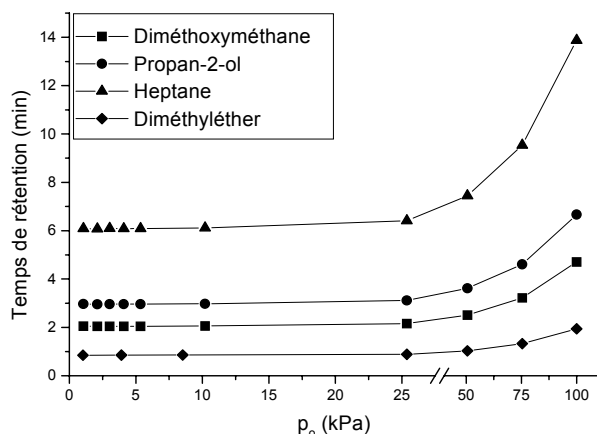


Figure V.6. : Evolution de la pression du gaz dans des colonnes chromatographiques de 10 et 15 m de longueur en fonction de la pression de sortie ( $p_i=150$  kPa).

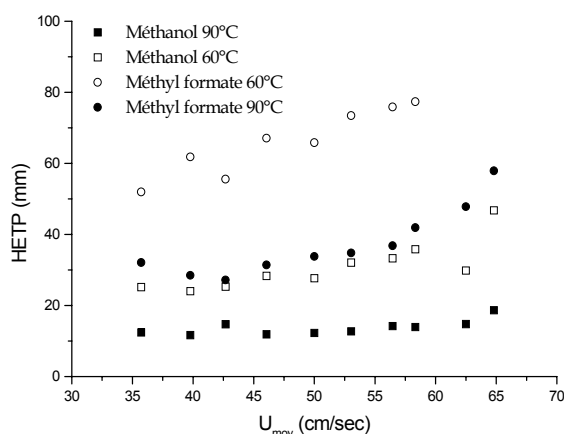


**Figure V.7. :** Evolution du temps de rétention en fonction de  $p_0$  pour la colonne MXT 1701 à 30°C ( $p_i=150$  kPa).

est celui proposé par Gaspar (Gaspar et al., 1978) (équation 3.10.) qui comprend un terme lié à l'effet de l'appareillage sur l'efficacité. Le choix de ce modèle est sans doute discutable du point de vue théorique, compte tenu qu'il ne tient pas compte de la compressibilité du gaz à l'intérieur des colonnes chromatographiques qui est d'autant plus importante que la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne est importante. Cependant, ce modèle possède l'avantage d'être simple et de s'ajuster correctement à l'ensemble des données expérimentales ( $\chi^2 < 10^{-3}$ ) obtenues dans l'ensemble des conditions opératoires, ce qui permet de comparer directement les courbes entre elles.

## V.2.2. Résultats

Les figures V.8. à V.12. représentent l'évolution de l'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC en fonction de la vitesse moyenne du gaz vecteur. Les composés utilisés pour l'étude des colonnes MXT 20 et 1701 sont identiques de manière à pouvoir comparer directement les deux colonnes destinées à opérer la même séparation. On constate que le modèle théorique sélectionné s'ajuste bien à l'ensemble des points expérimentaux obtenus, excepté dans le cas de la colonne MXT U.



**Figure V.8. :** Dépendance de l'efficacité de la colonne MXT U en fonction de la vitesse du gaz vecteur pour le méthanol et le méthyl formate.

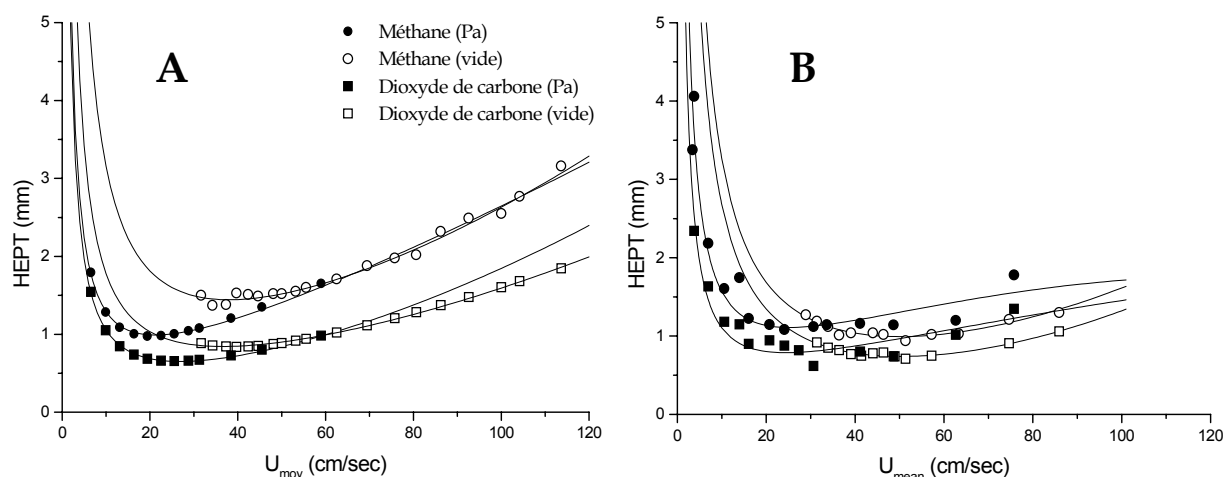
Conditions opératoires :  $T=60^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ ,  $p_0=20$  kPa.

plus de 5%. De plus, la répétabilité des mesures est conservée (annexe 3). **Par conséquent, les pressions que nous utilisons au laboratoire (entre 1 kPa et 20 kPa) pour simuler la pression à la surface de la comète permettent d'obtenir des mesures comparables aux mesures qui seront effectuées in situ.**

Au final, les courbes d'évolution de l'efficacité en fonction de la pression sont obtenues pour quatre conditions opératoires différentes. Les points expérimentaux permettent d'ajuster un modèle théorique d'évolution de la HEPT en fonction de la vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur. Le modèle qui a été choisi

De plus, dans ce dernier cas, aucun modèle théorique ne s'ajuste aux points expérimentaux, ce qui peut s'expliquer par le fait que les pics chromatographiques obtenus avec cette colonne ne sont pas symétriques à cause de la surcharge de la phase stationnaire. Par conséquent, nous ne sommes pas du tout dans un régime de chromatographie idéale, et la mesure d'efficacité ne tient pas compte de ce paramètre, en dépit du fait qu'il a été pris soin de conserver la quantité injectée constante. Compte tenu de cet effet, seuls des tests à pression réduite en sortie de colonne ont été effectués avec cette colonne.

De manière générale, on remarque également qu'en utilisant la pression



**Figure V.9. :** Evolution de l'efficacité de la colonne Carbobond en fonction de la vitesse de gaz vecteur à 30°C (A) et 60°C (B) sous différentes pressions de sortie de colonne.

atmosphérique en sortie de colonne, les points expérimentaux sont répartis sur l'ensemble des parties des courbes d'efficacité alors qu'avec une pression réduite, les mesures ne permettent d'avoir des données que sur la partie de la courbe pour laquelle les vitesses sont supérieures à la vitesse optimale. Par conséquent, la précision des valeurs mesurées sur ces courbes, en deçà du premier point expérimental, doit être moins importante que celles mesurées avec les courbes obtenues à pression atmosphérique.

Enfin, on peut remarquer le comportement atypique de l'évolution de l'efficacité du propanol observée avec la colonne MXT 1701 à  $T=30^{\circ}\text{C}$  et  $p_o=100\text{ kPa}$ . Il est probablement dû à l'asymétrie du pic chromatographique du composé observée sur les chromatogrammes. Cette asymétrie a échappé à la vigilance de l'expérimentateur lors des mesures et les valeurs déterminées à partir de cette courbe devront être prises avec critique. Voyons à présent plus précisément l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité de ces colonnes.

#### V.2.2.a. Température

**Concernant la colonne MXT U**, l'évolution observée de l'efficacité avec la vitesse (figure V.8.) montre des valeurs de HEPT élevées (quelques dizaines de mm) qui sont dues à la forte traînée que présentent les pics chromatographiques. De plus, les valeurs de HEPT minimales sont obtenues pour de très faibles valeurs de vitesse de gaz vecteur qui correspondent à des pressions d'entrée de colonne comprises entre 100 kPa et 130 kPa. On constate également que l'efficacité évolue très peu avec la vitesse de gaz vecteur, la perte d'efficacité mesurée lorsque l'on passe de la pression d'entrée optimale à 150 kPa pouvant être estimée à 15% à 60°C et 10% à 90°C d'après la figure V.8.. Cette dégradation peut donc être considérée comme faible comparativement à l'efficacité limitée de la colonne. Enfin, on constate que l'efficacité mesurée à 90°C est nettement supérieure à celle mesurée à 60°C, traduisant une amélioration de l'efficacité avec l'élévation de la température. Ceci peut s'expliquer par une diminution importante du temps de résidence (rétention) du composé dans la colonne qui limite l'effet d'élargissement des pics. **Par conséquent, il apparaît que la colonne MXT U devrait être employée à des températures élevées, permettant ainsi d'améliorer son efficacité, sa résolution et la gamme de composé qui seront séparés avec cette colonne.**

Pour la colonne Carbobond (figure V.9.), on constate que l'efficacité optimale évolue peu avec la température (tableau V.4.) montrant ainsi que ce paramètre n'a pas d'influence significative sur cette grandeur. En revanche, la pente de la courbe obtenue pour des vitesses de gaz vecteur supérieures à la vitesse optimale semble diminuer avec la

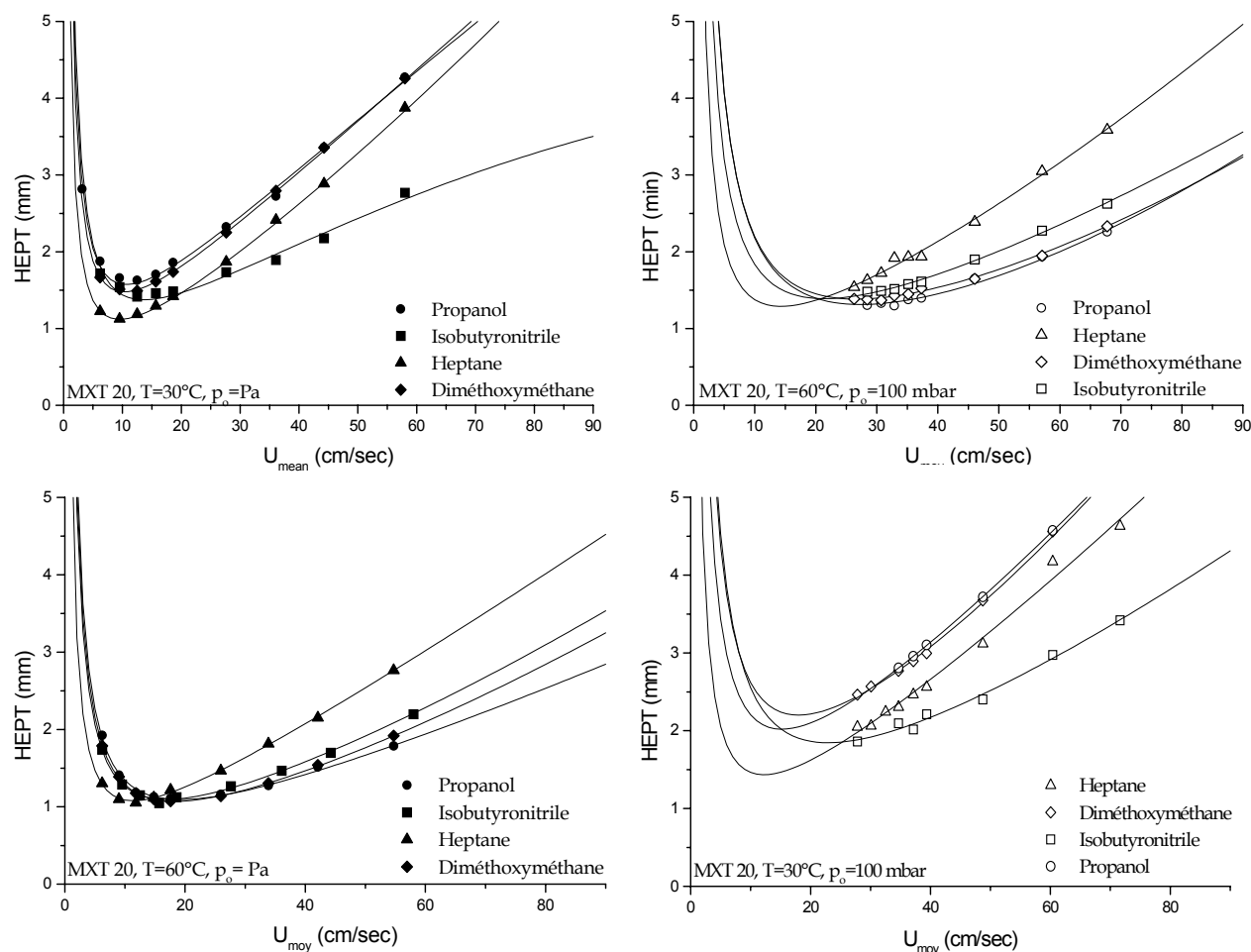


Figure V.10. : Evolution de l'efficacité de la colonne MXT 20 en fonction de la vitesse de gaz vecteur.

température, ce qui est favorable à la détermination de conditions opératoires communes à l'ensemble des colonnes. On constate également que les vitesses optimales mesurées pour les deux composés sont proches, ce qui induit que la majorité des composés élués avec cette colonne devraient avoir des conditions opératoires très proches.

Pour ce qui est des colonnes chromatographiques MXT 20 et 1701, on constate en comparant les courbes obtenues à des températures différentes et à pression de sortie constante, comme cela a été montré dans le chapitre IV.1.3., **que l'efficacité optimale augmente avec la température** (à l'exception de celle de l'isobutyronitrile sur la colonne MXT 1701 à  $T=30^{\circ}\text{C}$  et  $p_o=10 \text{ kPa}$ ) (tableau V.4.). **Cela montre donc que l'utilisation de températures plus élevées est favorable à l'analyse, d'autant plus qu'une telle augmentation permet de diminuer par la même occasion la durée d'analyse totale d'un échantillon de composés donné.** On observe également une diminution de la HEPT avec la température pour la partie de la courbe pour laquelle la vitesse est supérieure à la vitesse optimale. Ceci traduit donc une diminution de la résistance au transfert de masse qui est dominant dans cette partie de la courbe, et plus particulièrement la diminution du transfert de masse dans la phase stationnaire dont la viscosité diminue avec la température. Comme dans le cas de la colonne Carbobond, cet effet est bénéfique pour la détermination de conditions opératoires communes à l'ensemble des colonnes chromatographiques de vol.

On remarque également que les vitesses optimales d'utilisation sont similaires sur les deux colonnes pour tous les composés et toutes les conditions opératoires, même si on peut voir une différence notable à  $T=30^{\circ}\text{C}$  et  $p_o=10 \text{ kPa}$  entre les deux colonnes, ce qui pourrait s'expliquer par l'imprécision apportée par le modèle aux faibles vitesses dans ce cas, faute de

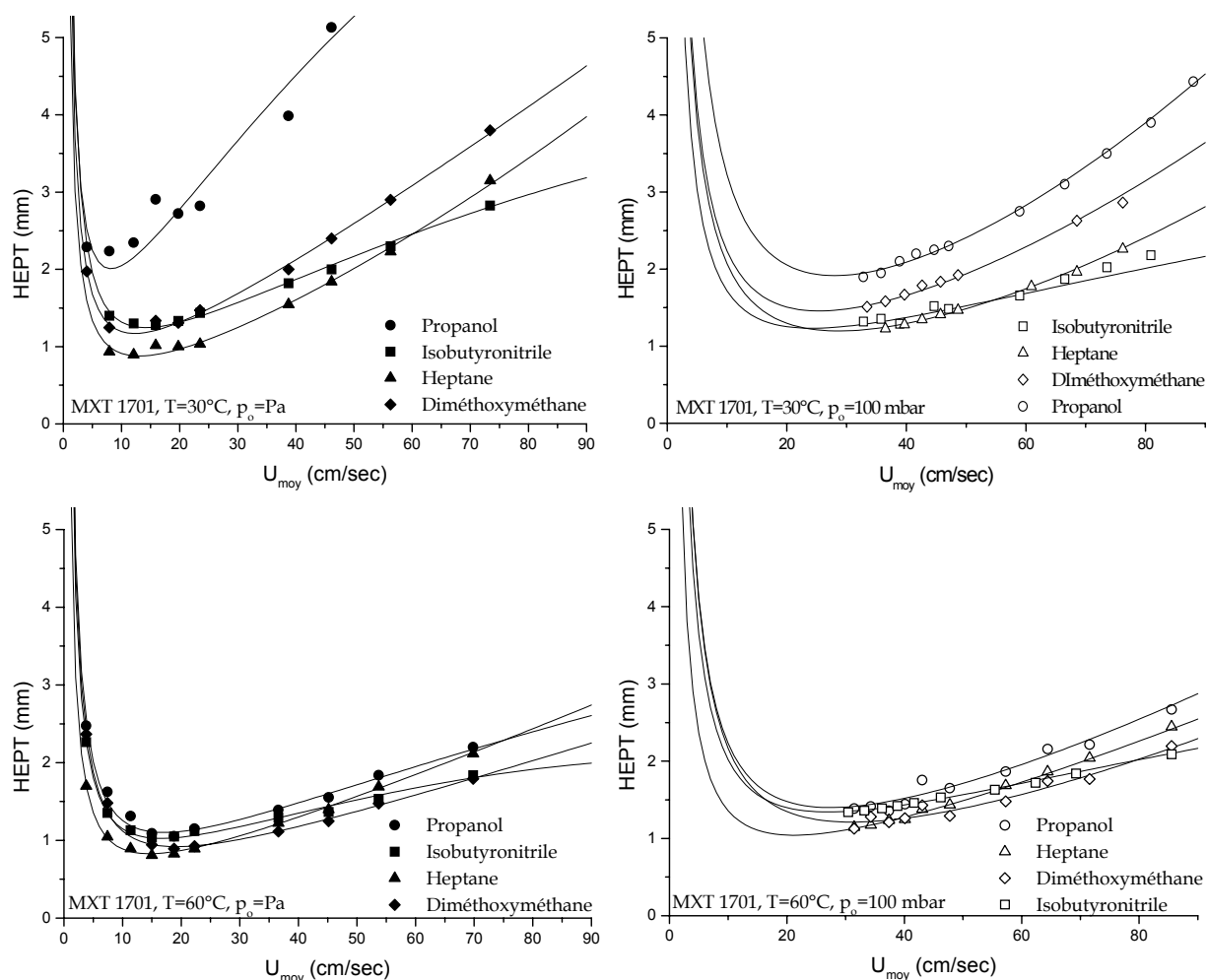


Figure V.11. : Evolution de l'efficacité en fonction de la vitesse du gaz vecteur pour la colonne MXT 1701 sous différentes conditions opératoires.

points expérimentaux. Par conséquent, les deux colonnes ont des conditions opératoires optimales communes, en dépit de leurs sélectivités différentes.

Pour la colonne MXT 1, l'efficacité optimale a tendance à augmenter lorsque l'on passe de  $30^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ , même si l'écart est moins significatif que celui mesuré avec les deux colonnes précédentes. Ceci est dû à la faible épaisseur de phase stationnaire qui est présente dans la colonne, qui induit que l'efficacité ne dépend plus que très faiblement du transfert de matière dans la phase stationnaire. Théoriquement, et compte tenu de la très faible épaisseur de la phase stationnaire de cette colonne, on devrait pouvoir négliger le facteur de transfert de masse en phase liquide de l'équation de Golay, ce qui permet d'utiliser l'équation 4.1.. D'après cette équation, la valeur de la HEPT minimale diminue avec le facteur de rétention. Par conséquent, on devrait en fait observer une diminution de la HEPT minimale avec l'augmentation de la température, puisque cette dernière réduit la valeur des facteurs de rétention pour un composé donné. Compte tenu que l'on observe une évolution inverse, cela signifie que le transfert de matière dans la phase liquide existe toujours ou qu'il existe une contribution interfaciale importante. Ceci est d'autant plus vrai que les valeurs de HEPT minimales mesurées sont supérieures aux valeurs théoriques, et que l'augmentation de température ne favorise pas l'échange entre les deux phases.

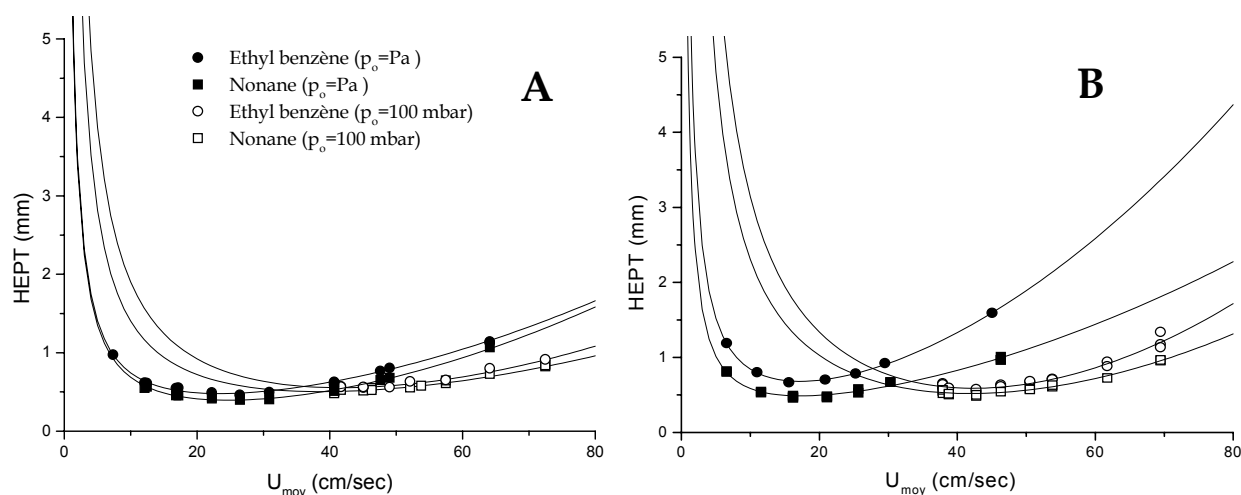


Figure V.12. : Evolution de l'efficacité de la colonne MXT 1 en fonction de la vitesse de gaz vecteur à 30°C (A) et 60°C (B).

#### V.2.2.b. Pression en sortie de colonne

De manière générale, en passant de la pression atmosphérique à une pression réduite en sortie de colonne, on remarque que la vitesse optimale d'analyse augmente de manière significative et que la pression optimale en tête de colonne qui lui correspond diminue. On passe en effet d'une pression optimale comprise entre 130 et 150 kPa à pression atmosphérique à une pression qui peut être estimée comprise entre 70 et 120 kPa pour les phases liquides à pression réduite d'après les courbes. Seule la colonne Carbobond conserve son domaine de pression optimale ce qui semble traduire un comportement différent de la part de la phase solide.

On constate également que pour les vitesses de gaz vecteur importantes, la différence d'efficacité entre la pression atmosphérique et la pression réduite en sortie de colonnes pour un composé donné est relativement faible, même si une dispersion un peu plus importante est observée avec les colonnes MXT 1701 à 30°C et MXT 1 (pour l'éthyl benzène) à 60°C.

T	30°C				60°C			
	atm		réduite		atm		réduite	
$p_o$	$\bar{u}_{opt}$	$H_{min}$	$\bar{u}_{opt}$	$H_{min}$	$\bar{u}_{opt}$	$H_{min}$	$\bar{u}_{opt}$	$H_{min}$
<b>Carbobond</b>								
CO <sub>2</sub>	21	0,99	38	1,44	19	1,03	50	0,99
CH <sub>4</sub>	25	0,66	37	0,84	26	0,66	50	0,74
<b>MXT 20</b>								
Heptane	10	1,12	12	1,44	11	1,08	14	1,29
Propanol	11	1,57	15	2,02	19	1,07	27	1,31
Diméthoxy.	10	1,47	18	2,20	18	1,09	27	1,38
Isobutyro.	14	1,38	23	1,85	17	1,09	21	1,39
<b>MXT 1701</b>								
Heptane	13	0,88	29	1,20	15	0,83	21	1,04
Propanol	8	2,00	28	1,92	17	1,10	27	1,40
Diméthoxy.	12	1,16	25	1,46	19	0,92	31	1,21
Isobutyro	14	1,23	24	1,23	17	1,03	27	1,34
<b>MXT 1</b>								
Nonane	25	0,39	39	0,50	17	0,49	42	0,52
Et-Benzène	23	0,48	42	0,55	17	0,68	42	0,59

Tableau V.4. : Mesure des conditions optimales d'après les figures V.9. à V.12.

Ce comportement est observé de manière générale pour des colonnes suffisamment longues ( $L > 10$  m) lorsqu'on passe de la pression atmosphérique à une pression réduite, et ce, quelle que soit l'épaisseur de la phase stationnaire (Cramers et al., 1981 ; Hatch et Parish, 1978 ; Leclercq et al., 1982 ; Vangaever et al., 1979). Par conséquent, on peut en déduire que l'influence de la pression de sortie de colonne sur cette partie de la courbe n'est pas significative, alors que dans le cas de colonnes courtes, on observe une divergence significative de cette branche de la courbe d'efficacité (Grall et Sacks, 1999 ; Hail et Yost, 1989).

**Pour la colonne MXT 1, la perte d'efficacité observée est moins importante que dans le cas des deux autres phases stationnaires liquides.** Ceci s'explique par la faible épaisseur de film de cette phase qui limite l'influence du transfert de masse dans la phase stationnaire sur l'efficacité. D'après Cramers (Cramers et al., 1981) si on utilise la forme de l'équation de Golay comprenant les corrections liées à la compressibilité du gaz vecteur, on aboutit à une écriture de la HEPT optimale dans le cas où  $p_i \gg p_o$  qui est :

$$H_{\min} = \frac{9}{8} r \left( \frac{11k^2 + 6k + 1}{3(1+k)^2} \right)^{1/2} \quad (5.2).$$

Comparée à l'expression obtenue avec une pression de sortie atmosphérique (équation 5.2.), on constate une augmentation d'un facteur 9/8 seulement. Ceci correspond approximativement au rapport entre la HEPT optimale mesurée à la pression atmosphérique et celle mesurée sous vide expérimentalement avec la colonne MXT 1. En revanche, l'application stricte de cette équation ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales de  $HEPT_{\min}$  qui sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques. Il reste donc une contribution de la phase stationnaire à l'efficacité en dépit de sa faible épaisseur.

Dans le cas des colonnes à film épais, on ne peut plus négliger la contribution de la résistance au transfert de masse en phase stationnaire. La valeur optimale de la HEPT est alors donnée par l'équation suivante :

$$H_{\min} = [2C_{G,o}f + C_L(2j + j(1 - jP))]u_{o,opt} \quad (5.3.)$$

$$\text{avec } u_{o,opt} = \left[ \frac{B_o f}{C_{G,o}f + C_L(j + j(1 - jP))} \right]^{1/2}$$

Cette relation est complexe et montre bien l'influence significative de la différence de pression dans la colonne. Mais un traitement plus détaillé de ce cas est traité par Leclercq (Leclercq et al., 1982) et nous ne l'aborderons pas ici.

### V.2.3. Conclusion

#### ★ Conditions opératoires

L'étude de l'efficacité des colonnes chromatographiques a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur cette grandeur. De manière globale, **l'efficacité optimale augmente avec la température**, montrant ainsi que les températures élevées semblent préférables pour effectuer l'analyse des espèces visées par l'expérience COSAC. L'avantage d'utiliser de telles températures serait de plus de limiter la durée de l'analyse.

De plus, cette étude a permis de mettre en évidence **l'augmentation de la vitesse de gaz vecteur optimale lors de l'utilisation de pressions réduites en sortie de colonne**. L'effet de cette réduction de la pression de sortie va donc dans le même sens que celui de l'augmentation de la température. En revanche, **cet accroissement de la vitesse s'accompagne d'une perte de l'efficacité optimale des colonnes, liée à la décompression élevée du gaz vecteur dans la colonne**. L'utilisation de pressions réduites est donc néfaste à l'obtention des meilleures conditions optimales. En revanche, pour des vitesses supérieures à



la vitesse de gaz vecteur optimale, on constate que l'efficacité est identique voire supérieure à celle observée avec la pression atmosphérique en sortie de colonne.

★ Pression d'utilisation des 5 colonnes

Compte tenu des gammes de pressions optimales mesurées pour les quatre colonnes dont le fonctionnement est correct (globalement entre 70 kPa et 150 kPa), il est également possible de déterminer la pression en tête de colonne qui sera utilisée dans l'expérience de vol. Etant donné que la perte d'efficacité est beaucoup plus importante lorsque l'on diminue la vitesse à partir de l'optimale, que lorsqu'on l'augmente, il est préférable de sélectionner une pression en tête de colonne élevée. L'intervalle de pression le plus important est obtenu avec la colonne Carbobond qui a une pression optimale comprise entre 130 et 150 kPa. Par conséquent, **j'ai décidé de choisir la valeur de 150 kPa**. L'autre avantage que permet l'utilisation d'une pression aussi élevée provient d'une part, de l'accélération significative de la vitesse d'analyse qu'elle permet, et d'autre part de sécuriser le système au cas où la régulation de pression serait légèrement inférieure à cette valeur, ce qui pourrait être dramatique si on minorait la pression optimale pour les raisons évoquées précédemment. La perte d'efficacité générée sur les autres colonnes est inférieure à 20% excepté pour l'heptane avec la colonne MXT 20 à 30°C. On peut considérer que cette perte d'efficacité est tolérable compte tenu des raisons que je viens de présenter.

★ Transposition des études en laboratoire aux conditions in situ

Cependant, **la propriété la plus intéressante que permet de mettre en évidence cette étude est la différence d'efficacité peu significative qu'il existe entre la pression atmosphérique et la pression réduite en sortie de colonne**, et ce, pour l'ensemble des colonnes chromatographiques. **Cette faible dégradation ne permet donc pas de modifier les propriétés analytiques des colonnes chromatographiques sélectionnées**, hormis le fait que la rétention absolue des composés est plus faible à pression de sortie de colonne réduite. Par conséquent, cette étude montre que les expériences et la sélection des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC, effectuées à la pression atmosphérique en sortie de colonne, sont transposables aux conditions opératoires de l'expérience et plus particulièrement, à la pression réduite en sortie de colonne. Ceci conclut donc le travail de qualification des colonnes de vol aux contraintes spatiales.

Pour conclure, on peut souligner que ce type d'étude a également permis de mettre en évidence (colonne Carbobond) une nouvelle méthode de détermination de la valeur des coefficients de l'équation de Golay à partir des mesures effectuées avec une pression de sortie atmosphérique et réduite (Szopa et al., 2000). Cette méthode présente l'avantage de n'effectuer des mesures qu'avec un unique gaz vecteur (contrairement à deux habituellement (Gaspar et al., 1978)) mais requiert en contrepartie l'utilisation d'un système de mise sous vide de la sortie de la colonne.

### V.3. Pouvoir de séparation

Les études développées dans la partie précédente ont montré que les conditions opératoires d'analyse in situ ne dégraderont pas de manière significative l'efficacité des colonnes chromatographiques sélectionnées pour l'expérience COSAC. Par conséquent, ces colonnes, sélectionnées d'après des études menées dans des conditions de laboratoire pourront parfaitement être intégrées dans l'expérience. Ces conditions étant remplies, la capacité de séparation des colonnes chromatographiques dans les conditions opératoires spatiales peut être évaluée. **Cela permet de déterminer précisément les espèces chimiques que le système chromatographique sera capable d'identifier, mais également celles qu'il ne permettra pas d'analyser** afin d'évaluer les possibilités d'utiliser la complémentarité avec

les autres systèmes de l'expérience (SM, pyrolyse) ou les autres instruments embarqués sur l'orbiteur et sur RoLand.

### V.3.1. Mode opératoire

L'ensemble des colonnes ont été montées sur le chromatographe reproduisant l'expérience COSAC, c'est à dire le chromatographe Varian CP-3800, afin de simuler les conditions d'analyse les plus proches de celles de l'expérience de vol. Seule la colonne MXT U a subi une partie de ces tests sur le chromatographe HP 5890 série II. Comme précédemment, la colonne Carbobond a été utilisée en mode d'injection avec une vanne à gaz alors que les autres ont été utilisées avec un injecteur seringue en mode diviseur.

L'étude expérimentale s'est déroulée en deux étapes :

- une série de composés ciblés par chaque colonne chromatographique étudiée a été injecté composé par composé à 30°C et 60°C dans chacune d'entre elles afin de déterminer de manière précise la rétention de la colonne vis à vis de ces composés.
- des mélanges des composés plus ou moins complexes ont été injectés sur chacune des colonnes afin d'évaluer leur comportement lorsque plusieurs solutés sont présents simultanément dans la colonne chromatographique.

### V.3.2. Résultats et discussion

#### V.3.2.a. Capacités séparatoires du système chromatographique

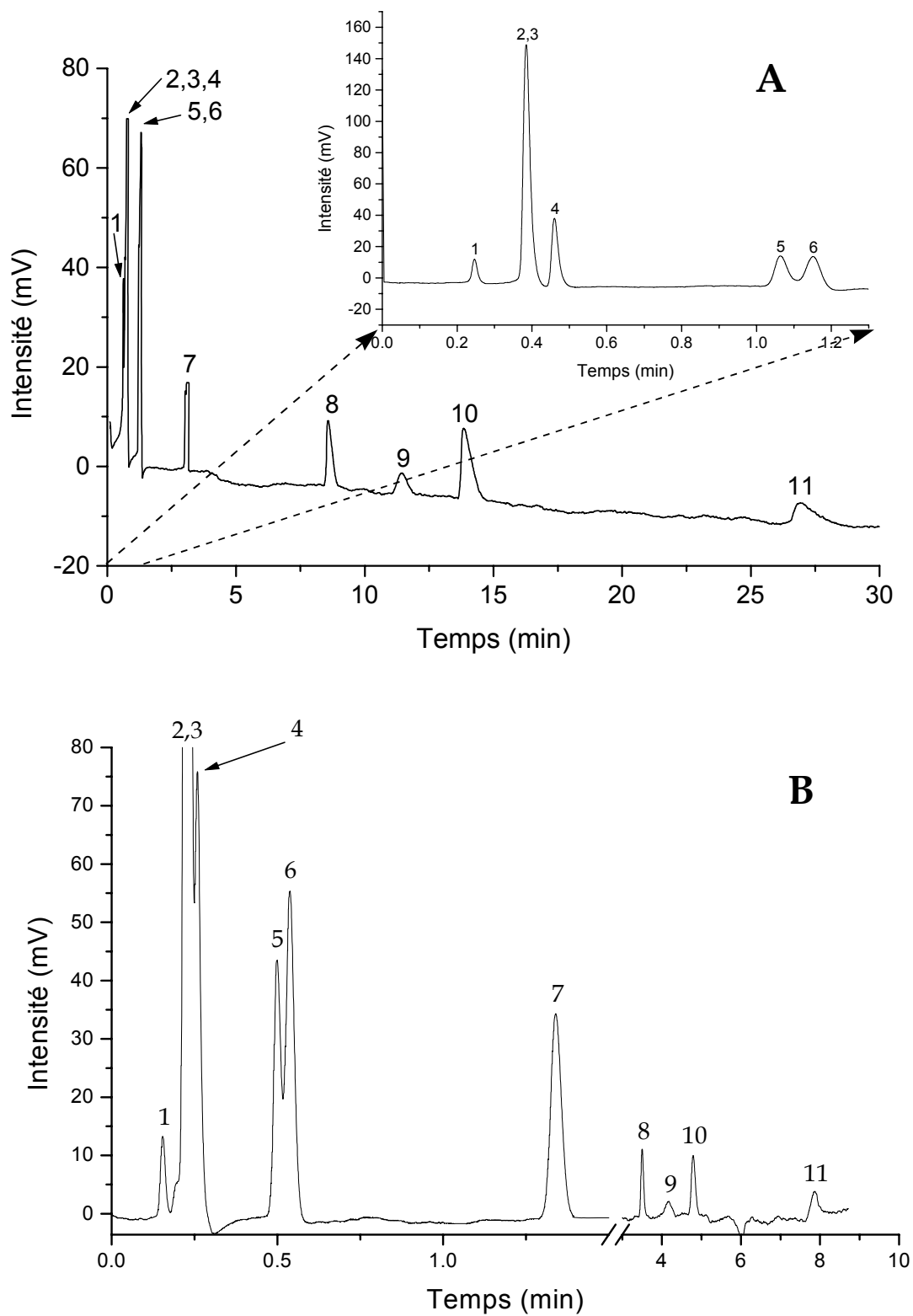
En raison des choix qui ont été effectués au cours de la sélection des colonnes chromatographiques, la séparation effectuée par le système chromatographique se divise en quatre parties principales correspondant aux quatre séries de composés chimiques que doivent séparer les colonnes sélectionnées. Voyons donc tout d'abord ces quatre parties prises séparément.

#### ★ Colonne Carbobond

Cette colonne est dédiée à la séparation des composés ciblés les plus volatils. D'après la figure V.13. et le tableau V.5., **on constate que la colonne permet de séparer effectivement les gaz permanents ainsi que les hydrocarbures légers, à l'exception de N<sub>2</sub> et Ar.** A priori, l'hélium ne doit pas produire de réponse compte tenu que c'est le gaz vecteur. Des tests ont cependant été effectués afin de vérifier si l'injection d'hélium n'affectait pas la conductibilité thermique du gaz vecteur en modifiant la densité de ce dernier dans le tronçon de la colonne dans lequel l'hélium injecté se déplace. Il apparaît que

Composés	T=30°C		T=60°C	
	$p_0=100$ kPa	$p_0=1$ kPa	$p_0=100$ kPa	$p_0=1$ kPa
Néon	1,32	0,57	1,40	0,64
Diazote	1,54	0,67	1,54	0,70
Argon	1,54	0,67	1,54	0,70
Monoxyde de carbone	1,66	0,73	1,60	0,73
Méthane	2,63	1,17	2,07	0,92
Krypton	2,77	1,22	2,15	0,95
Dioxyde de carbone	6,34	2,79	3,49	1,60
Acétylène	17,67	7,75	7,26	3,50
Xénon	24,34	11,21	10,09	4,17
Ethylène	29,71	14,02	11,26	4,79
Ethane	> 30	24,00	19,11	7,87

**Tableau V.5. :** Temps de rétention (min) des composés ciblés par la colonne Carbobond en fonction de conditions opératoires ( $p_i=150$  kPa).

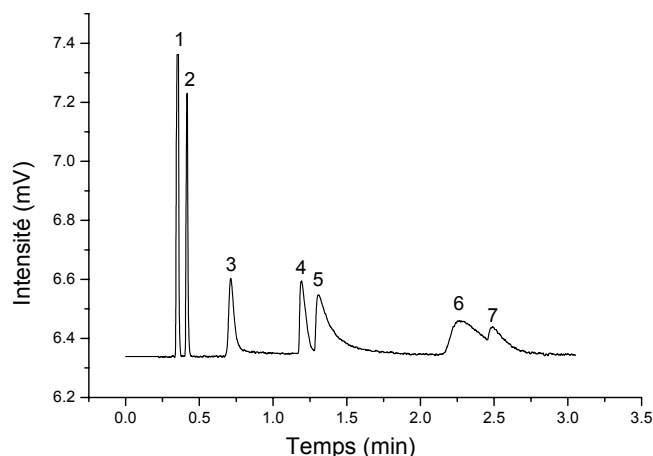


**Figure V.13.** : Séparation chromatographique d'un mélange des gaz ciblés par la colonne Carbobond. Conditions opératoires :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=1$  kPa, (A)  $T=30^\circ\text{C}$ , (B)  $T=60^\circ\text{C}$ . Pics : 1=Ne, 2= $\text{N}_2$ , 3=Ar, 4=CO, 5= $\text{CH}_4$ , 6=Kr, 7= $\text{CO}_2$ , 8= $\text{C}_2\text{H}_2$ , 9=Xe, 10= $\text{C}_2\text{H}_4$ , 11= $\text{C}_2\text{H}_6$ .

ce phénomène, s'il a lieu, n'est pas suffisant pour modifier la conductibilité thermique du gaz de manière significative pour obtenir une réponse du détecteur.

Pour ce qui est de N<sub>2</sub> et Ar, ils ne sont pas séparés par ce type de colonne même si on utilise des températures plus basses que les températures opératoires de l'expérience COSAC (jusqu'à T=0°C), ou une colonne ayant une valeur de rapport de phase ( $\beta$ ) trois fois plus importante (colonne L=25 m, DI=0,53 mm et d<sub>f</sub>=10  $\mu$ m). Par conséquent, il apparaît que le tamis moléculaire de la colonne Carbobond n'est pas assez sélectif pour séparer ces composés lorsqu'il est utilisé dans une colonne capillaire, au contraire des tamis de type zéolite (DeVanssay et al., 1993). Compte tenu que les deux composés ont un intérêt important du point de vue de la composition chimique cométaire, il serait par conséquent intéressant de coupler le système chromatographique au spectromètre de masse pour s'assurer de la nature du ou des composés présents dans le pic, si ce dernier était détecté. L'efficacité et l'intérêt de cette colonne pour la séparation visée ici est évidente lorsqu'on la compare à d'autres colonnes chromatographiques ciblant la même gamme de composés, et qui ont déjà été étudiées dans le cadre de leur éventuelle utilisation en chromatographie spatiale. C'est le cas de la colonne PLOT Molsieve 5A (DeVanssay et al., 1993), de colonnes micro-remplies de tamis moléculaire carboné Carboxen et de zéolite 5A (Aflalaye et al., 1997 ; DeVanssay et al., 1994), et dans une moindre mesure de polymères poreux (Hayesep A) et de zéolite 13X (Aflalaye, 1997 ; DeVanssay, 1994). Parmi l'ensemble de ces adsorbants, il semble que les tamis moléculaires 5A et 13X permettent la meilleure séparation des composés ciblés puisqu'ils sont tous séparés exceptés l'hélium et l'argon. Le tamis 5A possède également l'avantage d'exister sous forme de colonne PLOT la rendant comparable, en terme de performances (efficacité, consommation de gaz vecteur) à la colonne Carbobond. Cependant, aux températures qui seront utilisées par l'expérience COSAC, le tamis 13X montre des temps de rétention trop long pour être compatible avec les contraintes spatiales. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué, les propriétés de rétention du tamis 5A sont fortement modifiées par la présence d'eau dans l'échantillon (inversion de l'ordre d'élution) et la colonne PLOT qui utilise cet adsorbant comme phase stationnaire ne résiste pas au stress mécanique imposé par les vibrations du lancement de la sonde (Do et Raulin, 1992). Ce sont les principales raisons pour lesquelles cette colonne n'a pas été sélectionnée pour l'expérience GC-MS de la sonde Huygens. Pour ce qui est des adsorbants à base de polymères poreux, ce sont des phases stationnaires qui peuvent être utilisées pour la séparation des gaz permanents et des hydrocarbures légers en présence d'eau. Ils ont d'ailleurs été déjà utilisés pour séparer les composés légers dans les instruments des sondes Viking et Pioneer-Vénus (Brown et al., 1978 ; Oyama et al., 1980). Avec ces phases, l'argon est correctement séparé de N<sub>2</sub>. Cependant, CO et Ar sont co-élus avec une colonne remplie de Porapack Q (Brown et al., 1978). Ces capacités ont également été montré par Di Lorenzo (DiLorenzo, 1970) et Pollock (Pollock, 1986) avec un polymère de type U. Une résolution satisfaisante est également obtenue entre l'Ar et le CO avec une colonne remplie de Porapack N. Cependant, l'ensemble de ces résultats ont été obtenus avec des colonnes remplies ayant des débits de gaz vecteur (plusieurs mL/min) beaucoup plus grands que ceux de la colonne Carbobond, compte tenu de la nécessité d'utiliser une grande quantité de polymère poreux pour parvenir à ces résultats (Pradeau et al., 1988). De plus, la séparation des gaz nobles entre eux reste difficile à obtenir avec ces colonnes. Pour ces raisons, les colonnes remplies de polymère poreux ne peuvent pas être utilisées dans l'expérience COSAC ou GC-MS de la sonde Huygens.

Dans le cas du matériau de remplissage de type Carboxen (tamis moléculaire carboné), on peut remarquer que l'ordre d'élution des composés ainsi que les enthalpies d'adsorption (Szopa et al., 2000) déterminés pour cet adsorbant sont très proches de ceux mesurés avec la colonne Carbobond. Par conséquent, les tamis moléculaires carbonés utilisés pour faire ces deux colonnes chromatographiques doivent être similaires. Cette comparaison est d'autant plus intéressante que le tamis moléculaire Carboxen est utilisé dans la colonne



**Figure V.14 :** Séparation d'un mélange de composés gazeux avec la colonne MXT U.

Conditions opératoires :  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=20\text{ kPa}$ .

Pics : 1=méthane, 2=éthane, 3=propane, 4=eau, 5=diméthyléther, 6=butane et 7=acétaldéhyde.

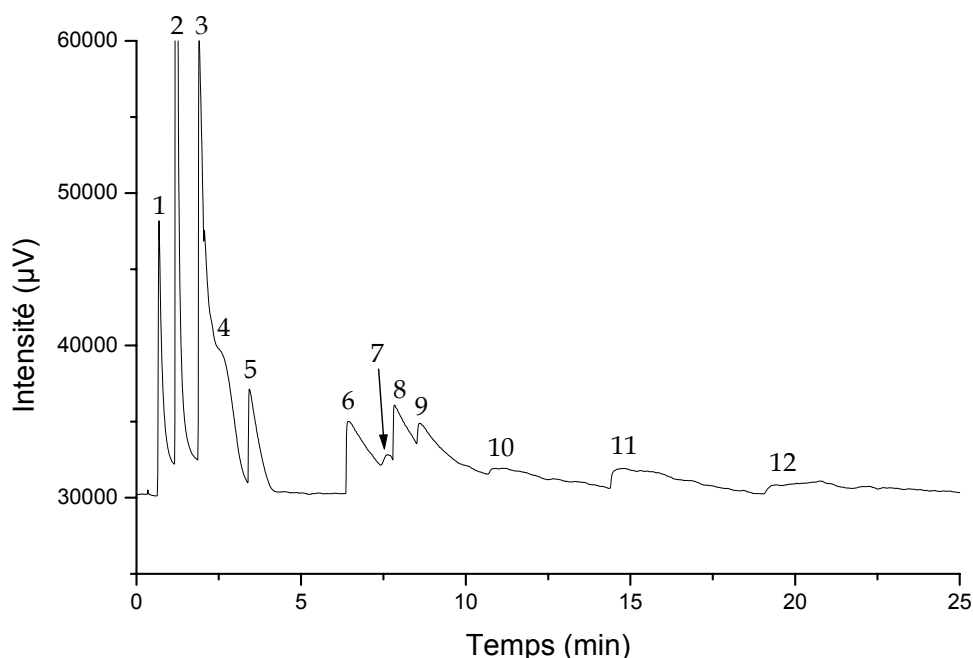
du GC-MS de Huygens pour opérer la même séparation que celle visée par la colonne Carbobond.

Par conséquent, la colonne chromatographique Carbobond apparaît comme la colonne la plus adaptée à l'heure actuelle pour l'analyse des gaz permanents avec une expérience de chromatographie spatiale. Elle devrait permettre d'analyser et de quantifier les espèces les plus volatiles contenues dans la comète, apportant ainsi d'importantes informations sur les conditions et le lieu de formation de celle-ci, ainsi que sur son histoire thermique. Grâce à ces éléments, des implications sur la région de la nébuleuse solaire dans laquelle la comète s'est formée, ainsi que sur l'état de conservation du

matériau interstellaire pourraient ainsi être déterminés (Boice et al., 1990 ; Yamamoto, 1985).

#### ★ Colonne MXT U

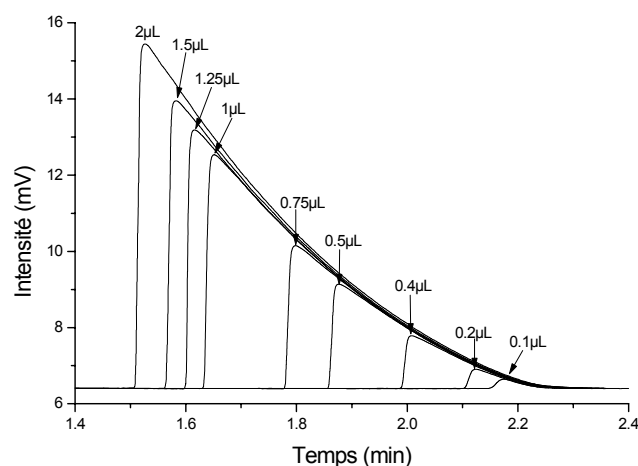
La capacité de la colonne MXT U à séparer les composés organiques légers est illustrée par les figures V.14. et V.15. (voir également l'annexe 10). **On constate que pour les composés les plus retenus, les pics possèdent une traînée** qui semble d'autant plus importante que la rétention est grande, même dans des conditions opératoires optimales au bon fonctionnement de la colonne.



**Figure V.15 :** Séparation des composés les moins volatiles ciblés par la colonne MXT U.

Conditions opératoires :  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=20\text{ kPa}$ .

Pics chromatographiques : 1=formaldéhyde, 2=eau, 3=méthanol, 4=acétaldéhyde, 5=méthyl formate, 6=éthanol, 7=pentane, 8=acétonitrile, 9=diméthyléther, 10=acétone, 11=méthyl acétate et 12=propanol.



**Figure V.16. :** Profil du pic du méthyl formate en fonction de la quantité d'échantillon injecté sur une colonne MXT U ( $L=10$  m,  $ID=0,25$  mm,  $d_f=5$   $\mu$ m).

Conditions opératoires :  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150$  kPa et  $p_o=20$  kPa.

Instrument : HP. Split ratio=1:100.

Une telle déformation du pic chromatographique s'explique thermodynamiquement par une surcharge de la phase stationnaire (Jaulmes et al., 1987 ; Jaulmes et al., 1984a ; Jaulmes et al., 1984b), c'est à dire que la quantité d'adsorbant présent dans la colonne ne suffit pas pour pouvoir interagir avec l'ensemble des espèces chimiques de l'échantillon. Cet effet, déjà observé avec des colonnes contenant des quantités plus importante d'adsorbant (chapitre IV) était attendu parce que les colonnes commerciales sont connues pour avoir une faible capacité de charge, comme l'a observé Berezkin (Berezkin et Volkov, 1989) avec les colonnes contenant de l'alumine.

On constate également, d'après des chromatogrammes réalisés avec une colonne chromatographique contenant une quantité de polymère poreux plus importante que celle de la colonne de vol, que la quantité de composé entraîne une modification du temps de rétention du composé et de l'efficacité de la colonne. Par conséquent, la colonne PLOT MXTU de vol peut apparaître comme n'étant pas utilisable pour cette application, compte tenu qu'une parfaite connaissance de la rétention relative des composés est nécessaire à leur identification. Toutefois, en dépit de ces difficultés, on constate que cette colonne permet de clairement distinguer les différents composés présents dans le mélange (figure V.15.).

De plus, **cette colonne est la seule capable d'effectuer la séparation des composés légers, compte tenu des limitations imposées par les contraintes spatiales. Parmi ces composés, le formaldéhyde et l'ammoniac sont des espèces importantes du point de vue de la chimie prébiotique qui sont difficilement analysables avec les autres types de colonne. Par conséquent, il apparaît nécessaire de conserver cette colonne pour l'analyse de ces composés.** Ceci est rendu possible par le fait que le phénomène de saturation de la colonne est reproductible contrairement à d'autres types de perturbations que nous avons déjà évoquées. En effet, il ne dépend que de la quantité de soluté introduit dans la colonne, indépendamment des autres composés contenus dans l'échantillon. Par conséquent, l'identification d'un pic chromatographique peut être obtenue en utilisant des expériences en laboratoire qui permettent d'évaluer l'influence de la quantité injectée de chaque composé sur les propriétés de rétention de la colonne (figure V.16.). De plus, des modèles numériques permettant de prédire la forme des pics des phases surchargées (Jaulmes et al., 1984a) existent et peuvent être utilisé en complément de l'approche expérimentale.

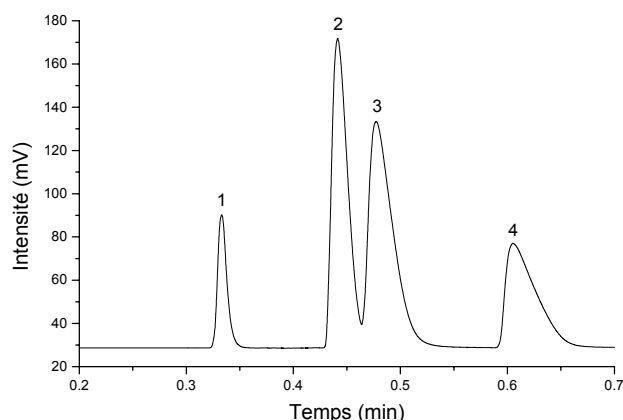
**La colonne MXT U apparaît donc comme adaptée à la mission et à l'analyse des composés volatils, ceux-ci étant recensés avec leurs temps de rétention dans le tableau V.7.** On constate d'après ce tableau que la colonne MXT U est capable de séparer et de permettre l'identification d'une dizaine de composés dans le temps imparti pour effectuer une analyse. On remarque également qu'excepté le formaldéhyde, les espèces organiques possédant une fonction oxygénée ou azotée sont retenus de manière plus significative que les hydrocarbures. Par conséquent, alors que les hydrocarbures possédant jusqu'à cinq atomes de carbone peuvent être analysés dans le temps imparti, les composés oxygénés ou azotés analysables sont limités aux espèces possédant au plus deux atomes de carbone dans la plupart des cas. De plus, les composés de poids moléculaire les plus élevés sont les plus

Composés	T=30°C	T=60°C	
	$p_0=20$ kPa	$p_0=100$ kPa	$p_0=20$ kPa
Méthane	0,33	0,76	0,36
Acétylène	0,44	0,87	0,39
Ethane	0,49	0,91	0,42
Ethylène	0,61	0,99	0,46
Ammoniac	1,17	1,32	0,67
Formaldéhyde	1,44	1,71	0,72
Propane	1,58	1,57	0,72
Allène	1,89	2,30	0,91
Diméthyléther	3,71	2,64	1,20
Butane	7,80	3,40	2,37
Acétaldéhyde	9,40	4,75	2,41
Méthanol	8,86	5,40	2,02
Méthyl formate	18,75	5,47	4,10
Pentane	-	16,46	9,08
Ethanol	-	-	7,16
Acétonitrile	-	-	10,33
Diéthyléther	-	-	12,80
Acétone	-	-	13,01
Méthyl acétate	-	-	15,40
Propanol	-	-	15,31
Acrylonitrile	-	-	19,20

**Tableau V.7. :** Temps de rétention (min) des composés élués sur la colonne MXT U en fonction des conditions opératoires ( $p_i=150$  kPa).

retenus. Comme nous l'avons précisé précédemment, la traînée de ces composés est très importante ce qui limite fortement la quantité minimale détectable de ces composés. De manière pratique, ils devraient donc être difficilement analysables avec cette colonne. Néanmoins, **la colonne répond à son objectif puisqu'elle permet de séparer les composés organiques les plus légers, qui pourraient être difficilement séparés avec les colonnes à film liquide.**

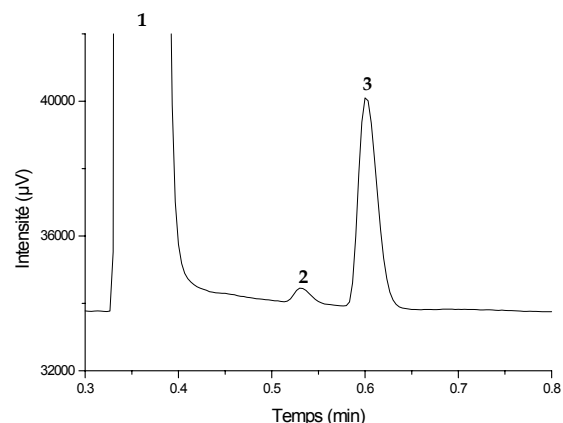
De façon plus particulière, il faut souligner que cette colonne présente un intérêt dans la perspective de séparer les hydrocarbures possédant deux atomes de carbone (figure V.17.) et qui sont très intéressants dans le cadre de l'analyse d'autres corps du système solaire tel que Titan. Les résultats obtenus par Aflalaye (Aflalaye, 1997 ; Aflalaye et al., 1996) durant le développement de l'expérience GC-MS de Huygens montrent la difficulté qu'il y a pour séparer ces composés avec des colonnes à film liquide, même si celles-ci possèdent un film épais. Dans le cas de l'exploration de Titan, une colonne capillaire utilisant une phase appelée glassy carbone a été spécialement conçue et sélectionnée pour cette tâche, même si elle ne permet pas une séparation à la ligne de base dans les conditions opératoires de l'expérience (Sternberg et al., 1999). Une bonne alternative à cette colonne était les colonnes micro-remplies contenant des polymères poreux ou du tamis moléculaire carboné, telles que celles développées par Akapo (Akapo, 1995 ; Akapo, 1996a ; Akapo, 1996b ; Akapo et al., 1996) et Aflalaye (Aflalaye, 1997). Cependant, ces colonnes consomment trop de gaz vecteur compte tenu de la limitation de celui-ci, et elles ne sont pas toujours suffisamment performantes en dépit d'une vitesse d'analyse rapide (Robson et al., 1998). De plus, les colonnes PLOT sont le plus souvent meilleures que les colonnes remplies car elles permettent d'obtenir une meilleure résolution (Schaeffer, 1989). La colonne MXT U permettant la séparation complète des hydrocarbures ayant un ou deux atomes de carbone dans les conditions opératoires spatiales (figure V.17.), elle apparaît donc comme la colonne la plus adaptée pour cette tâche, d'autant



**Figure V.17. :** Séparation des hydrocarbures légers sur la colonne MXT U.

Conditions :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=20\text{ kPa}$ .

Pics : 1= $\text{CH}_4$ , 2= $\text{C}_2\text{H}_2$ , 3= $\text{C}_2\text{H}_4$ , 4= $\text{C}_2\text{H}_6$ .



**Figure IV.18. :** Séparation de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{OCS}$  avec la colonne MXT U.

Conditions :  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=20\text{ kPa}$ .

Pics : 1= $\text{N}_2$ , 2= $\text{H}_2\text{S}$ , 3= $\text{OCS}$ .

plus que la séparation qu'elle opère est meilleure que celle de la colonne MXT Q (Szopa et al., 2001). La colonne sélectionnée permet également une élution beaucoup plus rapide de ces hydrocarbures que les colonnes de type PLOT usuellement utilisées (Peters et Sacks, 1991), ce qui peut présenter un avantage pour les applications de laboratoire qui visent à réduire la durée d'analyse, d'autant plus que la température opératoire est basse et isotherme.

Enfin, **au delà des composés organiques, la colonne MXT U permet également la séparation des composés volatils soufrés qui sont observés dans les comae.** La rétention de ces espèces est présentée dans le tableau V.8. et la figure V.18. illustre la séparation la plus difficile à réaliser entre ces composés, c.a.d. la séparation de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{OCS}$ . Les composés soufrés sont des espèces difficiles à analyser compte tenu de leur caractère corrosif. On peut

Espèces	$T=30^{\circ}\text{C}$	$T=60^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2\text{S}$	0,53	0,84
$\text{OCS}$	0,60	1,09
$\text{SO}_2$	1,59	6,29
$\text{CS}_2$	5,25	13,05

**Tableau V.8. :** Temps de rétention des espèces soufrées volatiles mesurés avec la colonne MXT U.

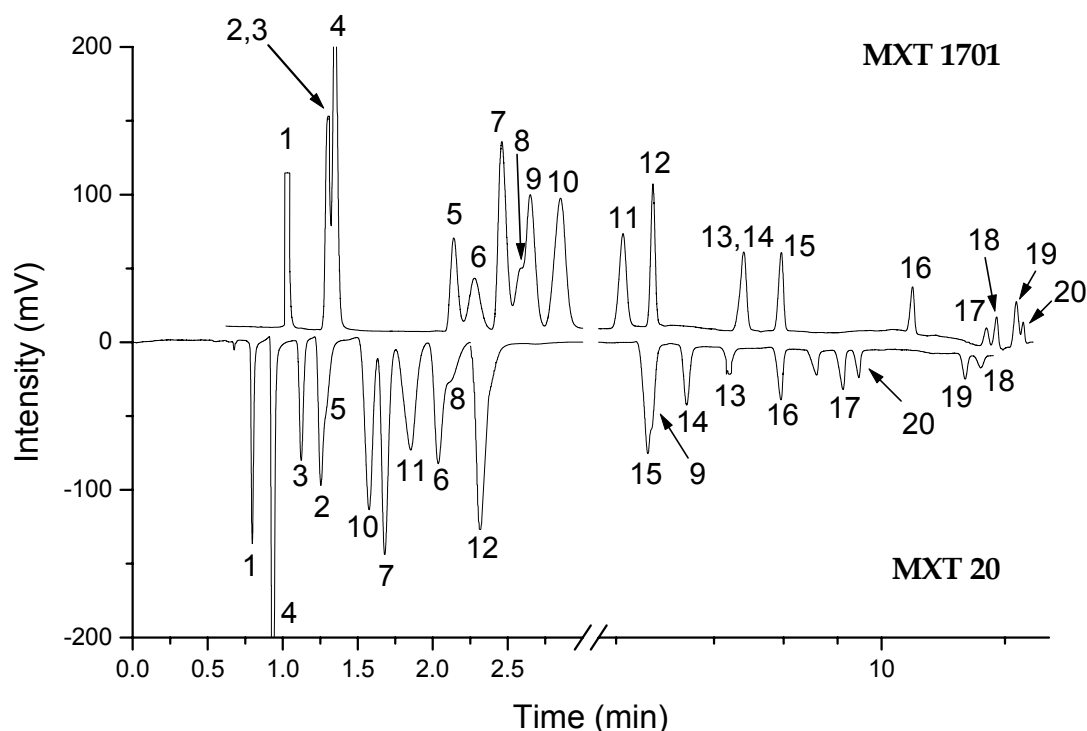
les séparer avec des films liquides, mais généralement, cela nécessite des colonnes relativement longues (au moins 30 m) ayant des films épais, et l'utilisation de températures subambiantes (Hutte et al., 1990 ; Jacobsson et Falk, 1989). De plus, la phase la plus adaptée à une telle séparation est le PEG (Gaines et al., 1990) qui ne compte pas parmi les phase liquides sélectionnées pour la mission.

Les colonnes de type WCOT que nous avons sélectionnées ne seront donc pas capables d'opérer cette séparation, de même que la colonne Carbobond, compte tenu des interactions existant entre le tamis moléculaire carboné et les espèces soufrées (Ji et al., 1999). Par conséquent, la colonne MXT U sera la seule capable de séparer et de permettre l'identification des composés soufrés présents dans la comète. Comme pour la séparation des hydrocarbures légers, les caractéristiques de la colonne MXT U permettent une séparation correcte des espèces soufrées en un temps très court et dans des conditions opératoires peu contraignantes comparativement à des applications qui visent à séparer rapidement ces espèces (Laurens et Rohwer, 1996).

#### ★ Colonnes MXT 20 et 1701

Pour la séparation des composés organiques possédant jusqu'à huit atomes de carbone, deux colonnes chromatographiques sont utilisées pour effectuer leur séparation, compte tenu du nombre d'espèces chimiques qui peuvent faire partie de cette gamme de





**Figure V.19. :** Chromatogrammes en vis à vis d'un mélange identique de composés organiques injecté simultanément sur les colonnes MXT 20 et MXT 1701.

Conditions opératoires :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=7$  kPa,  $T=30^\circ\text{C}$ .

Pics chromatographiques : 1=acétaldéhyde, 2=pentane, 3=méthyl formate, 4=méthanol, 5=éthanol, 6=méthyl pentane, 7=acétone, 8=hexane, 9=méthyl acétate, 10=propan-2-ol, 11=2-méthyl propan-2-ol, 12=acrylonitrile, 13=heptane, 14=méthyl propionate, 15=propionitrile, 16=cis-crotonitrile, 17=butyronitrile, 18=cyclopentane, 19=toluène, 20=trans-crotonitrile.

composés. La figure V.19. montre les capacités séparatoires de ce tandem de colonnes et le tableau V.9. recense les temps de rétention des composés analysés avec ces colonnes. On constate tout d'abord que de nombreuses espèces chimiques sont effectivement éluées par ces deux colonnes dans une gamme de temps de rétention importante. Le choix de ces colonnes apparaît donc bien adapté à la gamme de composés ciblés. Cependant, **on remarque que les composés peu retenus ont des valeurs de temps de rétention très proches, empêchant leur bonne séparation. Ainsi, la nécessité de l'emploi de la colonne MXT U pour opérer la séparation de ces composés est montrée.**

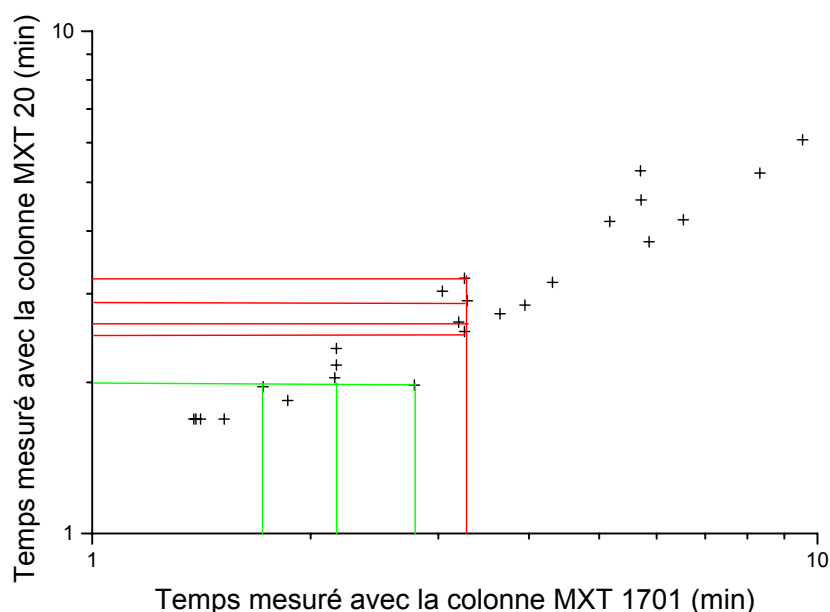
Ensuite, on constate que la sélectivité des deux colonnes utilisées diffère suffisamment pour entraîner une modification significative de l'ordre d'élution des composés entre les colonnes. Ceci a deux effets principaux sur les résultats :

- **des composés co-élus sur une colonne peuvent ne pas l'être sur l'autre** (cas des composés 13 et 14 de la figure V.19.). Ceci peut donc permettre l'identification directe de composés sur l'une des deux colonnes.
- **dans le cas où un composé est co-élué sur les deux colonnes, la connaissance du temps de rétention de ce composé sur les deux colonnes permet de l'identifier en croisant les données obtenues sur les deux colonnes, et en les comparant à une banque de données établie en laboratoire (figure V.20.). On opère de cette manière une chromatographie à deux dimensions** par l'utilisation de colonnes connectées en parallèle et non pas en série. Une illustration de cette chromatographie à deux dimensions est donnée par la figure V.20. sur laquelle ont été représentés les temps de rétention des composés mesurés sur la colonne MXT 20, en fonction de ceux mesurés sur la colonne MXT 1701. Pour qu'il soit complet, il

Composés T (°C) p <sub>0</sub> (kPa)	MXT 1701				MXT 20			
	30		60		30		60	
	100	1	100	1	100	1	100	1
Méthane	1,291	0,564	1,387	0,597	1,596	0,679	1,690	0,716
Ethane	1,353	0,590	1,408	0,616	1,596	0,679	1,690	0,716
Propane	1,485	0,647	1,522	0,652	1,596	0,679	1,690	0,716
Diméthyléther	1,770	0,785	1,650	0,719	1,850	0,790	1,830	0,790
Butane	1,893	0,825	1,717	0,740	2,074	0,900	1,960	0,890
Eau	2,320	1,023	1,840	0,790	1,850	0,792	1,840	0,780
Formaldéhyde	1,800	1,031	1,859	0,804	1,875	0,811	1,839	0,820
Acétaldéhyde	2,721	1,106	2,161	0,869	2,288	0,988	2,042	0,875
Méthyl formate	2,980	1,296	2,165	0,930	2,593	1,115	2,165	0,926
Pentane	2,981	1,300	2,165	0,947	2,970	1,288	2,334	1,009
Méthanol	3,087	1,389	2,149	0,919	2,187	0,947	1,960	0,844
Diéthyl éther	3,740	1,620	2,430	1,050	3,456	1,498	2,491	1,075
Méthylamine*	-	-	-	1,187	-	-	-	0,953
Dimétoxyméthane	4,703	2,018	2,780	1,213	4,002	1,741	2,703	1,169
Ethanol	5,035	2,284	2,784	1,194	2,840	1,190	2,240	0,950
3-méthyl-pentane	5,252	2,290	3,040	1,311	4,844	2,123	3,037	1,322
Acétone	5,646	2,457	3,195	1,368	3,849	1,672	2,635	1,137
Hexane	5,964	2,615	3,264	1,409	5,415	2,388	3,224	1,406
Méthyl acétate	6,098	2,656	3,286	1,416	4,644	2,027	2,907	1,257
Propan-2-ol	6,603	2,935	3,259	1,412	3,618	1,598	2,523	1,092
2-méthyl-propanol	8,043	3,459	3,648	1,590	4,197	1,864	2,738	1,189
Acétonitrile	7,849	3,683	3,947	1,710	4,378	1,938	2,848	1,239
Acrylonitrile	9,017	4,030	4,309	1,867	5,313	2,358	3,161	1,377
Ethyl acétate	12,194	5,292	5,168	2,229	8,772	3,879	4,181	1,830
Butan-2-one	12,880	5,650	5,470	2,400	-	-	-	1,646
Heptane	13,803	5,879	5,696	2,477	12,089	5,358	5,273	2,328
Méthyl propionate	14,127	6,100	5,712	2,475	10,139	4,485	4,615	2,023
Butan-2-ol	15,929	7,037	5,861	2,563	7,510	3,386	3,809	1,675
Benzène	15,190	6,620	6,380	2,790	12,120	5,060	5,450	2,300
Propionitrile	16,150	7,229	6,528	2,860	8,613	3,875	4,213	1,855
Isobutyronitrile	22,468	9,870	8,325	3,628	11,981	5,379	5,216	2,310
Cis-crotonitrile	27,932	11,969	9,536	4,121	15,085	6,787	6,080	2,371
Butan-1-ol	28,650	12,580	9,480	4,140	11,730	5,160	5,210	2,170
Pentan-2-one	30,120	13,270	9,850	4,330	16,560	6,910	6,410	2,680
Octane	-	-	11,040	-	31,260	13,700	10,170	4,500
Cyclopentane	34,990	15,190	12,100	4,780	32,530	9,470	11,430	4,780
Hydroxypropanone	36,954	16,250	12,910	5,489	17,185	7,691	6,694	2,980
Butyronitrile	37,181	16,557	12,347	5,406	19,209	8,669	7,233	3,219
Toluene	40,826	16,881	13,280	5,797	31,885	14,488	11,075	4,923
Trans-crotonitrile	41,877	18,284	13,445	5,792	20,623	9,292	7,594	3,427
Nonane	-	-	15,530	-	84,590	36,780	21,680	9,590
Pyridine	49,630	21,420	15,750	6,850	31,650	13,920	10,720	4,460
Pentanol	>70	35,350	20,987	9,214	34,665	15,469	9,960	4,833
Ethylbenzène	-	-	-	11,290	-	-	-	8,730
Ethylène glycol	-	-	-	11,460	-	-	-	3,080
Formamide*	-	-	-	17,132	-	-	-	4,129
Acétamide*	-	-	-	>30	-	-	-	6,944
1,4-Butanediol	-	-	-	>30	-	-	-	24.083

\*: pic déformé

**Tableau V.9.** : Temps de rétention obtenus avec les colonnes MXT 20 et MXT 1701 dans diverses conditions opératoires.

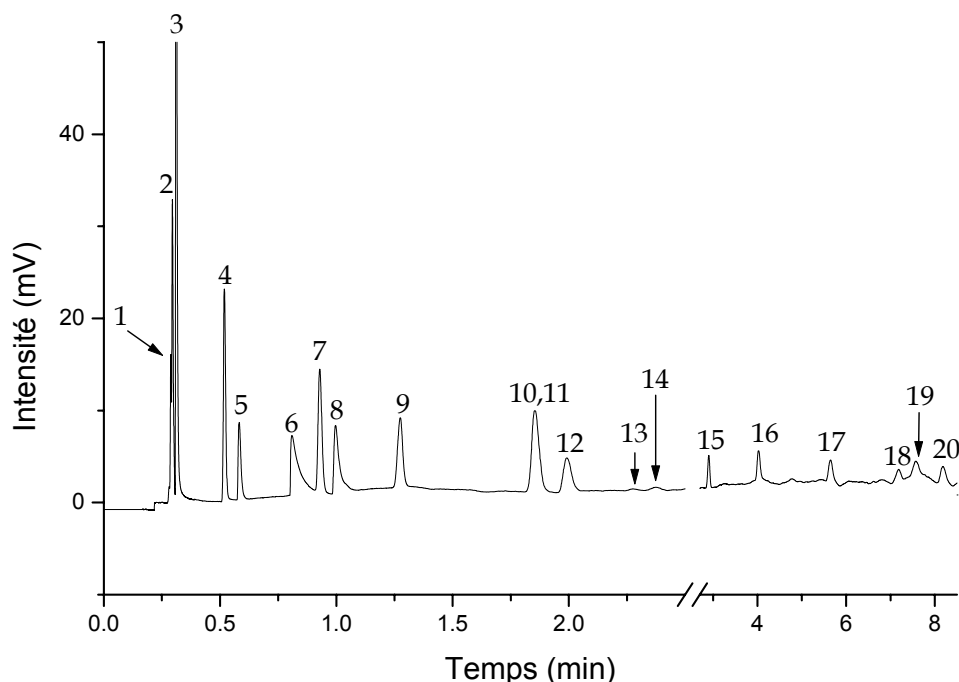


**Figure V.20. :** Reconstitution d'un chromatogramme à 2 dimensions à partir des données obtenues de manière indépendante sur les colonnes MXT 20 et 1701. Chaque point correspond à un composé.  
Conditions :  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=100\text{ kPa}$ .

manque sur le graphique les largeurs des pics qui permettent d'estimer le recouvrement des points obtenus. Néanmoins, on constate qu'à l'exception des composés les moins retenus, qui devraient être analysés et séparés sur la colonne MXT U, peu de "pics" chromatographiques 2D se recouvrent ce qui autorise leur identification. La constitution d'une banque de données expérimentale doit donc permettre de produire un abaque qui servira pour l'identification des espèces analysées simultanément avec les deux colonnes. **Les résultats obtenus sont par conséquent conformes à la volonté définie lors de la sélection des phases stationnaires, d'avoir des colonnes de sélectivités différentes pour opérer l'identification des espèces analysées par inter-comparaisons.**

Concernant la nature des composés que sont capables d'identifier ces phases, on constate que la plupart des familles chimiques sont analysées facilement. Cependant, les amines et les amides constituent une exception car la forme des pics que produisent ces composés est altérée sur les chromatogrammes. De plus, dans le cas des amides, l'analyse nécessite l'injection d'une quantité importante de produit. Ceci s'explique par la forte polarité des groupes fonctionnels de ces espèces chimiques qui conduisent à une mauvaise interaction avec la phase stationnaire. Ces espèces, importantes pour la chimie prébiotique, restent néanmoins analysables avec les colonnes sélectionnées, mais cet effet a pour conséquence de limiter la sensibilité du système chromatographique vis-à-vis de ces composés.

Après avoir observé la bonne complémentarité des colonnes, on peut souligner qu'un travail visant à mieux comprendre les facteurs qui déterminent cette complémentarité a été débuté en utilisant la méthode de l'analyse de la composante principale (DePra, 2001). Les paramètres retenus pour cette étude sont la rétention des composés mesurée avec les deux colonnes et des descripteurs physico-chimiques de ces composés (masse, polarité, nature chimique...).



**Figure V.21.** : Analyse d'un mélange de composés ciblés par la colonne MXT1 dans les conditions opératoires de l'expérience COSAC.

Conditions opératoires :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=1\text{ kPa}$ .

Pics : 1=Air, 2=Eau, 3=Méthanol, 4=Benzène, 5=Formamide, 6=Pyridine, 7=Toluène, 8=Pentanol, 9=Octane, 10=Ethyl benzène, 11=m-Xylène, 12=p-Xylène, 13=Cyclohexanone, 14=o-Xylène, 15=Nonane, 16=Propyl benzène, 17=Triméthyl benzène, 18)Décane, 19=p-Cymène, 20=Indène.

#### ★ Colonne MXT 1

La colonne MXT 1 est dédiée à l'analyse des composés de poids moléculaires élevés. Plus particulièrement, cette colonne vise à permettre l'analyse des espèces "lourdes" qui ne peuvent pas être analysées par les colonnes MXT 20 et 1701, tels que les composés aromatiques ou les espèces organiques possédant plus de 5 atomes de carbone.

La figure V.21. présente la séparation d'espèces ciblées par la colonne chromatographique et le tableau V.10. recense leurs temps de rétention en fonction des conditions opératoires. **On constate que la colonne opère une séparation satisfaisante** de la plupart des composés avec une efficacité importante. Cependant, comme précédemment, certains composés voient la forme de leur pic déformée sur cette colonne (comme pour la pyridine) ce qui est toujours dû à un problème d'interaction entre la fonction chimique de l'espèce et la phase stationnaire. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser préférentiellement des phases stationnaires à caractère basique, tel que le méthylsulfonylphénylpolysiloxane d'azote (Juvancz et al., 1991) (non disponible commercialement) pour opérer l'analyse de ces espèces dans de bonnes conditions. Néanmoins, aucune influence sur l'élution des autres composés n'est observée lorsque ces espèces sont présentes dans l'échantillon.

**Concernant la nature des composés élués par cette colonne, on constate qu'ils correspondent :**

- à des espèces que ne peuvent pas analyser les colonnes MXT 20 et 1701 dans les conditions in situ et le temps imparti pour effectuer l'analyse.
- des espèces de poids moléculaires élevés tels que le naphthalène (le premier HAP) et l'hexaméthylènetétramine (annexe 10) qui, en dépit de la pauvre résolution de son pic (du à la présence de 4 fonctions amines), est élué.

**La colonne MXT 1 apparaît donc bien comme une colonne complémentaire aux colonnes WCOT présentées.** Outre cette complémentarité, la colonne MXT 1 présente l'intérêt de

Composé	T=30°C	T=60°C
N <sub>2</sub>	0,28	0,30
Eau	0,28	0,30
Méthanol	0,31	0,31
Benzène	0,53	0,39
Formamide	0,58	0,40
Pyridine	0,86 <sup>1</sup>	0,48
Toluène	0,96	0,51
Pentanol	1,05	0,51
Octane	1,33	0,59
Ethylbenzène	1,95	0,76
Xylène	1,95	0,76
Xylène	2,09	0,79
Cyclohexanone	2,35	0,86
Xylène	2,49	0,89
Nonane	3,06	0,96
Propylbenzène	4,25	1,25
Triméthyl benzène	5,99	1,60
Décane	7,65	1,80
p-Cymène	8,07	1,987
Indène	8,71	2,16
Trioxane	-	4,51 <sup>2</sup>
Ethylbenzoate	-	5,71 <sup>1</sup>
HMT	-	7,70 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>: pic avec traînée ; <sup>2</sup>: pic déformé.

**Tableau V.10.** : Temps de rétention des espèces analysées avec la colonne MXT 1. Conditions :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=10$  kPa.

pouvoir séparer des composés monoaromatiques et des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne carbonée (annexe 10) qui sont des espèces typiques de la pyrolyse de la matière organique complexe. Elle apparaît donc comme une candidate à la séparation des composés issus de la pyrolyse du matériau cométaire.

Toutefois, **il existe une limite dans la nature des composés qu'est capable d'éluer la colonne en 17 min.** On peut la matérialiser avec les HAPs. Pour ces espèces, la figure V.22. montre que **seul le naphthalène, le plus léger des HAPs (2 cycles), peut être élué par la colonne dans le temps imparti et les conditions opératoires de l'expérience COSAC.** Seulement, on remarque que 30°C n'est pas une température suffisante pour parvenir à une élution en moins de 17 min. Il est donc nécessaire d'utiliser une température plus élevée. On constate d'ailleurs que dans le cas du phénanthrène, il faudrait utiliser une température beaucoup plus élevée que la température opératoire supérieure de l'expérience afin de parvenir à une élution en moins de 17 min. Par conséquent, **pour des espèces chimiques possédant plus de deux cycles aromatiques, la chromatographie ne permettra pas leur analyse dans les conditions opératoires in situ. Il faudra donc faire appel à d'autres techniques pour opérer leur analyse et leur identification (pyrolyse-MS).**

#### V.3.2.b. Influence des conditions opératoires sur la séparation

##### ★ Température

De manière générale, la température a pour conséquence de diminuer significativement le temps de rétention des composés, permettant ainsi de pouvoir analyser plus de composés dans le temps imparti pour l'analyse. Dans le cas des colonnes à film liquide, on note une dégradation de la résolution des pics chromatographiques, mais ses effets sont limités et la plupart des composés mitoyens restent séparés. On constate également que la déformation des pics chromatographiques qui interagissent mal avec la phase stationnaire, ou dont la quantité injectée sature la phase, est réduite (surtout MXT 1).

Pour ce qui est des colonnes à film solides, on constate que la séparation n'est pas significativement dégradée et que la rétention des composés est fortement diminuée ce qui permet dans le cas de la colonne MXT U de limiter l'effet de dispersion des solutés dans la colonne.

**Pour la colonne Carbobond**, la séparation effectuée des composés ciblés est opérée à 30°C et avec une pression réduite en sortie de colonne dans les 17 min imparties pour l'analyse. Seul l'éthane n'est pas élué dans cette gamme de temps. Nous avons testé une légère programmation de température (2°C/min) durant toute la durée de l'analyse qui augmente la température de 30°C à 60°C et qui permet de séparer les composés peu retenus ainsi que les hydrocarbures en C<sub>2</sub> dans le temps imparti. Seulement, une telle programmation n'est pas permise dans l'expérience car elle dissiperait trop d'énergie dans le système chromatographique. **A 60°C, la séparation est similaire à celle obtenue à 30°C excepté que la colonne permet d'éluer l'éthane en 17 min et que l'on observe une dégradation de la résolution** (Tableau V.11) qui n'empêche cependant pas de clairement identifier les pics. Compte tenu que l'éthane pourra être analysé avec la colonne MXT U, 30°C est donc la température la plus favorable à l'utilisation de la colonne Carbobond. **Néanmoins, celle-ci peut être utilisée à n'importe quelle température comprise entre 30°C et 60°C.**

T (°C)	Ne/N <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> /CO		CO/CH <sub>4</sub>		CH <sub>4</sub> /Kr	
	p <sub>o</sub> =100 kPa	p <sub>o</sub> =1 kPa	p <sub>o</sub> =100 kPa	p <sub>o</sub> =1 kPa	p <sub>o</sub> =100 kPa	p <sub>o</sub> =1 kPa	p <sub>o</sub> =100 kPa	p <sub>o</sub> =1 kPa
30	4,63	4,69	2,29	2,25	14,79	11,95	1,83	1,23
60	1,80	1,51	0,73	0,70	5,24	4,45	0,81	0,60

*Tableau V.11. : Résolution des espèces chimiques les moins retenues par la colonne Carbobond.*

**Pour la colonne MXT U**, nous avons vu l'importance de l'utilisation d'une température la plus élevée possible afin d'augmenter la sensibilité de l'analyse et de limiter l'effet de saturation de la phase stationnaire. Bien que cette colonne permette l'analyse correcte des composés qu'elle cible (tableau V.7.) et qu'il ne soit pas nécessaire de chercher à analyser plus de composés par son biais, **il est donc préférable d'utiliser un température de 60°C.**

En ce qui concerne les colonnes WCOT, l'augmentation de la température de 30°C à 60°C n'a aucune influence sur l'efficacité de l'analyse, et elle permet de diminuer de manière significative la rétention des composés entraînant :

- l'augmentation du nombre d'espèces chimiques qui peuvent être analysées dans le temps imparti pour l'analyse in situ (17 min).
- l'amélioration de la sensibilité de l'analyse, compte tenu de l'augmentation de la taille des pics chromatographiques.

**L'utilisation de la température la plus élevée (60°C) est donc bénéfique à l'analyse effectuée par ces colonnes dans l'expérience COSAC, d'autant plus que cette diminution de rétention ne s'accompagne pas d'une dégradation significative de la résolution**, comme l'illustre le tableau V.12. pour la colonne MXT 1. **L'utilisation d'une température élevée est d'autant plus importante que la colonne MXT 1 ne peut éluer des composés importants dans les contextes planétologiques et exobiologiques (HAPs, HMT) que dans ces conditions, et pas à 30°C.** En revanche, il faut souligner que si une température supérieure à 60°C était utilisée, le risque d'augmenter les coélutions entre les espèces chimiques analysés augmenterait significativement, comme c'est le cas pour la colonne Carbobond utilisée à 90°C (annexe 10). Il est donc nécessaire de ne pas dépasser la température de 60°C sous peine de rendre le système chromatographique inefficace à remplir ses objectifs.

Composés	Température			
	30°C	45°C	60°C	90°C
benzène/trioxane	2,52	1,17	0,37	0
pyridine	7,52	3,13	1,69	0,79
toluène	3,21	1,94	1,15	0,30
pentanol	1,55	0,37	0	0
octane	5,56	4,17	2,57	0,88
éthylbenzène	10,65	7,49	5,32	2,39
xylène	1,96	1,22	0,91	0,27
nonane	11,72	6,88	4,79	1,11
propylbenzène	9,60	8,15	6,73	2,67
triméthylbenzène	9,34	8,71	6,30	2,43
décane	7,50	4,99	3,03	0,58
p-cymène	1,75	2,14	2,43	1,66
indène	2,23	2,66	2,63	1,58

Tableau V.12. : Evolution de la résolution de composés analysés avec la colonne MXT 1 en fonction de la température.

#### ★ Pression de sortie de colonne

Nous avons déjà vu que l'application d'une pression réduite en sortie de colonne n'altère pas significativement l'efficacité des colonnes chromatographiques. Par conséquent, cela n'a pas d'influence importante sur la résolution des espèces chimiques analysées, comparativement à l'utilisation de la pression atmosphérique (Tableau V.11.).

En revanche, nous avons pu constater l'impact important qu'elle a sur la vitesse d'analyse et la rétention des composés (tableaux V.5., V.7., V.9. et V.10.). **Bien que moins significatif que l'effet de la température, la présence du vide à la surface de la comète permet d'augmenter de près d'un quart le nombre de composés pouvant être analysés dans le temps imparti à 30°C.** Il apparaît donc comme un facteur déterminant de l'analyse, le gain de temps d'analyse obtenu ne se faisant pas au détriment du pouvoir de séparation des colonnes.

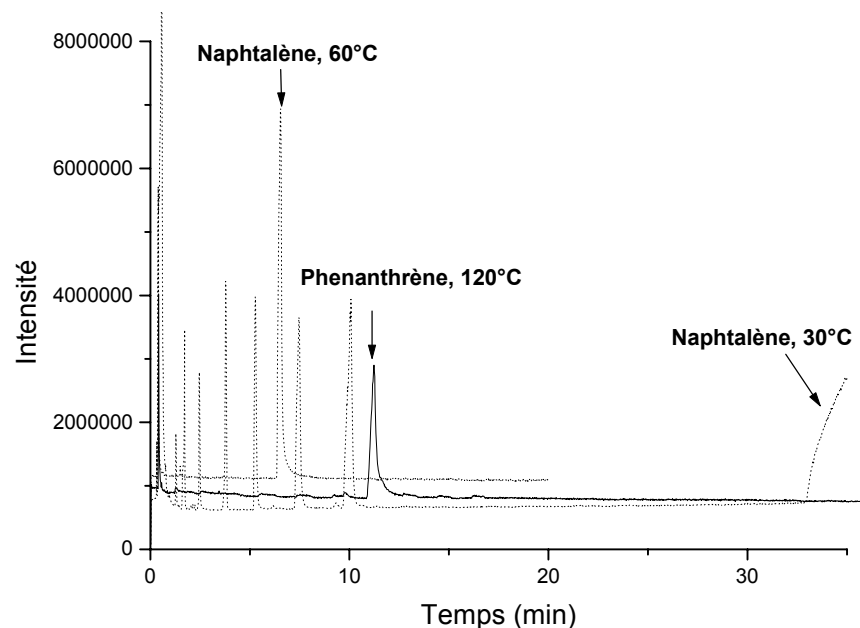


Figure V.22. : Analyse des HAPs les plus légers avec la colonne MXT 1 de l'expérience COSAC.

Conditions :  $p_i=150$  kPa,  $p_o=10$  kPa.

### V.3.3. Conclusion

Le système chromatographique que j'ai développé est donc capable, dans les conditions opératoires de l'instrument de vol, d'analyser et de séparer 75% des espèces initialement ciblées. La complémentarité des colonnes sélectionnées pour cette analyse permet également de ne pas manquer un composé analysable par ces colonnes et qui est inclus dans une gamme allant des gaz nobles jusqu'au premier HAP, le naphthalène, étant donné que les domaines d'analyse des colonnes se recouvrent (figure V.23.). **Par conséquent, l'objectif fixé initialement pour le développement de l'instrument est atteint.**

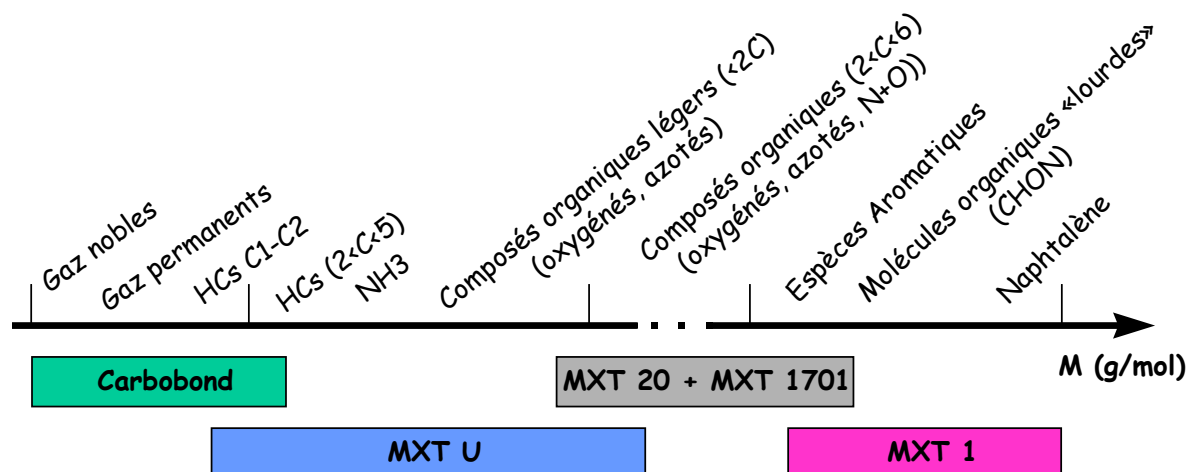


Figure V.23.: Schématisation des domaines d'analyse des colonnes chromatographiques de l'expérience COSAC.

Cette étude a également mis en évidence l'importance des conditions opératoires sur les performances du système et il apparaît que la température maximum (60°C) est la température optimale d'utilisation du système puisqu'elle permet d'atteindre plus de composés chimiques sans dégrader le pouvoir de séparation des colonnes de manière significative, et ce, en dépit de la consommation énergétique plus importante que cela implique.

Toutefois, il reste des espèces que le système chromatographique ne pourra pas (ou ne devrait pas pouvoir) atteindre. C'est le cas des espèces qui ne se vaporisent pas sans dégradation de structure comme les acides aminés et la plupart des amides. Des composés qui présentent des fonctions à forte polarité, c'est à dire les amines et les acides carboxyliques, ou encore des espèces dont la rétention est trop importante pour les colonnes sélectionnées. Il faut donc rechercher des moyens de les analyser soit en utilisant une autre technique analytique présente dans la sonde (SM par exemple) ou en associant une de ces techniques au chromatographe que nous avons développé.

## V.4. Capacités quantitatives

### V.4.1. Sensibilité du système

Même si l'analyse qualitative en vue de l'identification des composés cométaires est le principal objectif du système chromatographique de l'expérience COSAC, il est nécessaire de déterminer les capacités quantitatives du système. En effet, ces données permettront d'estimer l'abondance des espèces analysées et l'abondance maximum des composés non détectés, apportant ainsi des informations sur l'origine et l'histoire des comètes.

L'information principale portant sur les capacités quantitatives du système chromatographique est la quantité minimale de soluté détectable (QMD). Cette grandeur



détermine le seuil de détection du système en dessous duquel ce dernier ne donne pas de réponse, même si le soluté est bien présent dans l'échantillon analysé. La détermination de la valeur de la QMD permet ainsi d'évaluer la limite supérieure de la quantité des composés qui peuvent être présents dans l'échantillon.

#### V.4.1.a. Mode opératoire

Cette étude a été menée avec le chromatographe Varian CP 3800 qui possède deux nanoDCT identiques à ceux présents dans l'instrument de vol de l'expérience COSAC. Parmi les colonnes de l'expérience COSAC, les colonnes Carbobond, MXT 1701 et MXT 1 ont été étudiées. La colonne MXT 20 n'a pas été étudiée compte tenu que ses propriétés chromatographiques sont proches de la colonne MXT 1701. La colonne MXT U n'a pas été étudiée avec le chromatographe CP 3800 compte tenu de la non linéarité de l'analyse effectuée avec elle. Elle a néanmoins été étudiée à l'aide du chromatographe HP 5890 Series II afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la QMD.

La QMD de la colonne Carbobond a été étudiée avec le méthane en utilisant le système d'injection par vanne à gaz. Celles des colonnes MXT 1701 et MXT 1 ont été déterminées par injection à la seringue d'éthyl acétate et d'isobutyronitrile pour la première, alors que le nonane et l'indène ont été choisis pour la colonne MXT 1. Ces composés ont été sélectionnés pour leur représentativité vis à vis des familles chimiques ciblées par ces colonnes, mais également pour leur rétention qui diffère. Pour la colonne MXT U, c'est le méthanol qui a été sélectionné et l'injection à la seringue qui a été retenue.

De manière à injecter toujours le même volume liquide de composé pour limiter l'erreur faite sur l'injection à la seringue, des dilutions ont été effectuées dans un solvant n'interférant pas avec l'analyse des solutés sélectionnés pour l'étude. Dans le cas des gaz, le mode splitless (sans division) de la vanne à gaz impose d'injecter l'ensemble du gaz contenu dans la boucle d'échantillonnage. Par conséquent, les quantités ont été diminuées en diluant le composé étudié dans une matrice neutre, l'azote.

D'après la définition de la quantité minimale détectable, elle correspond à un pic chromatographique dont la hauteur est égale à deux fois l'amplitude du bruit de fond du chromatogramme. Les quantités minimales détectables ont donc été déterminées pour les trois premières colonnes en traçant une courbe rapportant la hauteur du pic pour des quantités injectées faibles, et en extrapolant la quantité de produit injectée correspondant à la hauteur double du bruit de fond.

$p_o$	T	Carbobond	MXT 1	MXT 1701
100 kPa	30°C	0,10	-	0,64
1 kPa	30°C	0,25	0,34	0,87
1 kPa	60°C	-	0,14	-

**Tableau V.13. :** Valeur de l'amplitude du bruit de fond (mV) mesuré pour les différentes colonnes étudiées.

Pour la colonne MXT U, compte tenu de la non linéarité de l'analyse réalisée avec cette colonne, la même procédure n'a pu être employée. C'est pourquoi j'ai procédé de manière expérimentale en effectuant des dilutions successives jusqu'à atteindre la valeur pour laquelle la hauteur du pic est approximativement égale à deux fois l'amplitude du bruit de fond.

#### V.4.1.b. Résultats

##### ★ Quantité minimale détectable

Les courbes d'évolution de la hauteur du pic en fonction de la quantité injectée est linéaire pour les composés analysés sur les trois colonnes étudiées avec le chromatographe Varian CP 3800 (annexe 11). A partir de la pente calculée avec la règle des moindres carrés, la valeur de la QMD a été calculée en choisissant comme hauteur correspondante, le double de

l'amplitude du bruit de fond dont les valeurs sont présentées dans le tableau V.13.. Les valeurs ainsi déterminées sont reportées dans le tableau V.14..

Conditions opératoires	T=30°C, p <sub>o</sub> =100 kPa	T=30°C, p <sub>o</sub> =1 kPa	T=60°C, p <sub>o</sub> =1 kPa
<u>MXT 1701</u>			
Ethyl acétate	4,3.10 <sup>-11</sup>	5,4.10 <sup>-11</sup>	-
Isobutyronitrile	5,9.10 <sup>-11</sup>	3,7.10 <sup>-11</sup>	-
<u>Carbobond</u>			
Méthane	2,1.10 <sup>-11</sup>	5,0.10 <sup>-11</sup>	-
Méthane avec DIF	9.10 <sup>-13</sup>	-	-
<u>MXT 1</u>			
Nonane	-	9,5.10 <sup>-12</sup>	1,45.10 <sup>-12</sup>
Propyl benzène	-	1,62.10 <sup>-11</sup>	1,66.10 <sup>-12</sup>

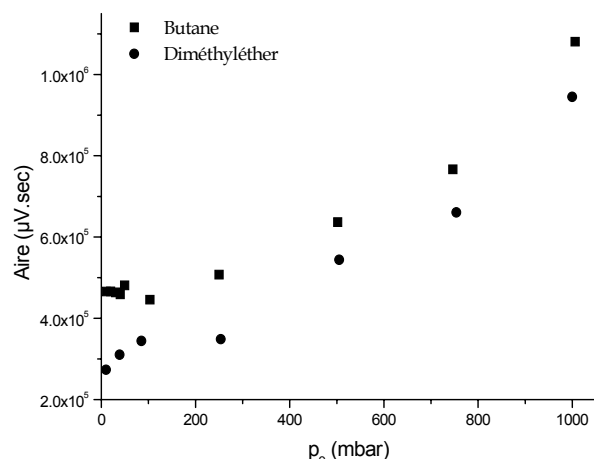
**Tableau V.14. :** Quantités minimales détectables (mol) déterminées dans différentes conditions opératoires.

D'après le tableau V.14., **on constate que la valeur de la QMD déterminée pour les colonnes du système chromatographique est de l'ordre de 10<sup>-11</sup>-10<sup>-12</sup> mol.** Compte tenu que le volume de la boucle d'injection du système COSAC devrait être environ 100 µL et que le gaz contenu dans cette boucle devrait être pressurisé à la pression en tête de colonne par effet piston (c.à.d. 150 kPa), la quantité de gaz injectée peut être estimée d'après la loi des gaz parfaits. En postulant qu'il y ait suffisamment de molécules gazeuses pour remplir la boucle à la pression d'injection, cette quantité est de 6.10<sup>-6</sup> mol (T=300 K) et elle représente la quantité maximum de soluté injectée dans les colonnes chromatographiques. Par conséquent, si on compare cette valeur aux QMD déterminées, cela signifie que **le système est capable de détecter des espèces présentes dans l'échantillon à hauteur de 1 ppm.** On constate également que même si la quantité des composés dégazés par l'échantillon est 1000 fois inférieure à celle nécessaire pour remplir complètement la boucle d'injection, la sensibilité du système reste suffisante pour détecter des composés en abondance de l'ordre de 0,1% dans l'échantillon. Au vu de la quantité minimale (0,1%) des espèces détectées dans la coma relativement à l'eau, **cela montre que la sensibilité du chromatographe devrait permettre effectivement de détecter des composés présents à l'état de trace dans la comète.** Cette détection sera d'autant plus facile que l'espèce majoritaire (l'eau) aura été sublimée de l'échantillon après les tout premiers paliers de chauffage. En revanche, on note que la QMD obtenue avec les nanoDCT reste inférieure de deux ordres de grandeurs à celle obtenue avec un DIF, ce qui montre la faiblesse de sensibilité des nanoDCT.

#### ★ Influence des conditions opératoires

Grâce à l'étude qui a été menée, on peut également évaluer l'influence des conditions opératoires sur la quantité minimale détectable. La pression en tête de colonne étant fixe, les deux paramètres libres sont la pression de sortie de colonne et la température. Lorsque la sortie de la colonne est placée sous vide, on constate que la rétention des composés diminue en raison de l'augmentation de la vitesse du gaz vecteur. En conséquence, la hauteur des pics chromatographiques augmente ce qui est favorable à l'amélioration de la quantité minimale détectable. Cependant, comme le montre le tableau V.13., le passage de la pression atmosphérique à une pression réduite en sortie de colonne a tendance à également augmenter la valeur de l'amplitude du bruit de fond. Si on se réfère aux valeurs des QMD données dans le tableau V.14., **on constate que les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur ou similaires entre les deux pressions de sortie de colonne. Ceci tend donc à montrer que l'effet de la diminution de la rétention est compensée par l'augmentation de l'intensité du bruit de fond.**

En plus de l'augmentation de l'amplitude du bruit de fond, il faut également compter sur une perte de sensibilité intrinsèque au détecteur. En effet, la diminution de la pression entraîne une diminution de la surface des pics chromatographiques des composés analysés



**Figure V.24.** : Evolution de l'aire des pics du butane et du diméthyléther avec la pression de sortie de colonne.

(tube de 8 cm de long et de 0,5 mm de diamètre) qui prévient ce type de phénomène.

En revanche, la température fait évoluer de manière positive cette limite compte tenu que **l'on gagne approximativement un ordre de grandeur sur la QMD en passant de 30°C à 60°C**, comme le montre l'étude menée sur la colonne MXT 1. Dans ce cas là, l'augmentation de la QMD est obtenue car d'une part, l'amplitude du bruit de fond a tendance à diminuer avec l'élévation de température, et d'autre part que la hauteur des pics est augmentée de manière significative en raison de la diminution de la rétention.

Pour la colonne MXT U (Tableau V.15.), testée avec le chromatographe HP 5890 série II, on observe également le rôle positif qu'a l'élévation de température puisque l'on constate un gain bien le rôle de la diminution de la rétention sur la quantité minimale détectable. De plus, on remarque également une diminution de la QMD lorsque la pression en sortie de colonne est ramenée de la pression atmosphérique à une pression réduite. Dans les deux cas, l'évolution positive de la QMD s'explique par la diminution de la rétention des composés qui s'accompagne d'une diminution de l'asymétrie des pics. Cette diminution de l'asymétrie entraîne une augmentation plus rapide de la hauteur des pics, comparativement au cas de la chromatographie linéaire. Dans le cas de cette colonne, l'augmentation de la température et la diminution de la pression en sortie de colonne sont bénéfiques pour l'amélioration de la sensibilité du système.

On note en revanche que la valeur absolue des QMD obtenues sont inférieures de deux ordres de grandeurs à celles obtenues avec les autres colonnes. Cet écart peut s'expliquer à la fois par l'aspect non linéaire de la chromatographie pratiquée avec la colonne MXT U, qui disymétrise les pics chromatographiques, abaissant leur hauteur

T (°C)	$p_o$ (kPa)	QMD (mol)
30	20	$16,76 \cdot 10^{-10}$
60	20	$1,36 \cdot 10^{-10}$
60	100	$3,83 \cdot 10^{-10}$

**Tableau V.15.** : QMD déterminées avec la colonne MXT U ( $p_i=150$  kPa).

du chromatographe HP est quant à lui adapté à l'utilisation de colonnes remplies. Afin d'évaluer la part de la perte de sensibilité due à la nature du détecteur, il faudrait déterminer la QMD avec une colonne unique utilisée sur les deux chromatographes. Cependant, je n'ai pas procédé à cette comparaison compte tenu qu'elle n'apporterait pas d'information intéressante sur le fonctionnement de l'expérience COSAC. En revanche, il serait nécessaire

comme le montre la figure V.24.. Ce phénomène est du à une diminution de la quantité de gaz dans les cellules de détection qui diminue la conduction thermique globale. Ainsi, le détecteur devient moins sensible au passage des solutés. Cet effet a déjà été observé par le passé avec des détecteurs de laboratoire (Guan et al., 1992 ; Guan et al., 1993) pour lesquels la réponse devient nulle en dessous d'une certaine pression de sortie, faute de présence de suffisamment de gaz dans la cellule pour conduire la chaleur. Dans notre cas, le volume de la cellule d'analyse est beaucoup plus petit et il existe une restriction en sortie de détecteur

comparativement à celle qui serait obtenue en chromatographie linéaire. Mais la nature du détecteur employé doit également avoir un rôle significatif dans cette perte de sensibilité, la technologie des nanoDCT étant adaptée à l'utilisation de colonnes capillaires alors que le DCT

d'évaluer la QMD obtenue avec la colonne MXT U sur le chromatographe Varian. Ce travail sera opéré dans le cadre de la préparation à l'interprétation des données de l'expérience.

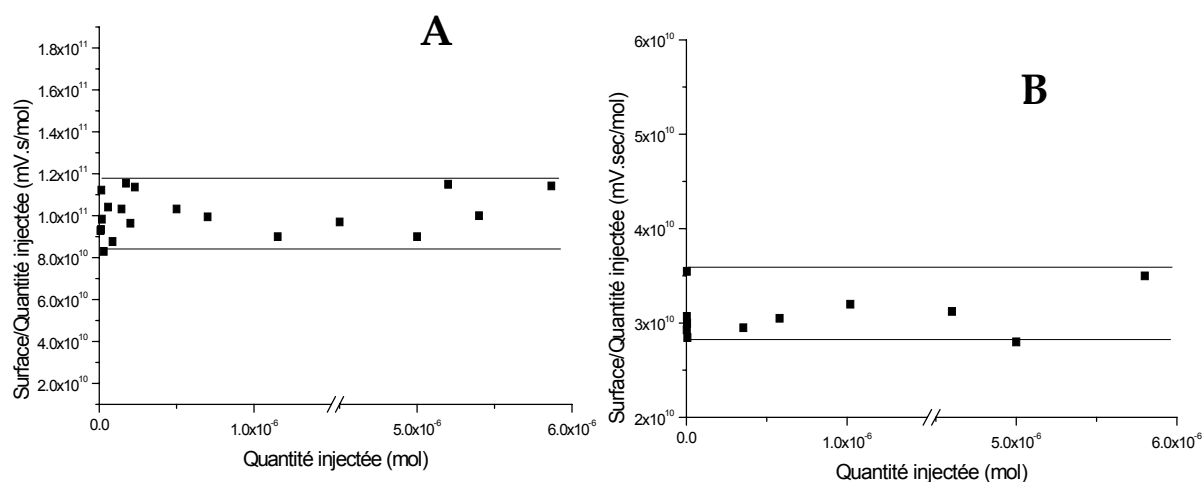
## V.4.2. Linéarité de la détection

Dans le cas d'un détecteur idéal, la réponse de celui-ci devrait être proportionnelle à la quantité de soluté injectée dans la colonne. Seulement, dans la réalité, il existe un seuil pour la quantité injectée au dessus de laquelle la réponse n'augmente plus de manière linéaire et la croissance a tendance à ralentir. Par conséquent, il est important de définir la quantité seuil de soluté à partir de laquelle la linéarité du détecteur n'est plus opératoire car ce domaine est important pour les analyses quantitatives. Ce seuil ne dépend pas du soluté employé mais uniquement de la quantité injectée et du type de détecteur utilisé.

### V.4.2.a. Mode opératoire

Les études ont été menées à l'aide des colonnes chromatographiques MXT 1701 sur le chromatographe Varian CP 3800. L'éthanol a été injecté dans des quantités croissantes dans la colonne chromatographiques en utilisant l'injection seringue en mode. Le rapport de division a été conservé constant pour toutes les injections. Seule la quantité d'éthanol (comprise entre  $10^{-9}$  mol et  $10^{-5}$  mol) injectée a été modifiée. La surface des pics chromatographiques a alors été mesurée. La quantité maximale injectée a été choisie de manière à être supérieure à la quantité maximale qui sera injectée dans les colonnes de vol (c.à.d.  $5.10^{-6}$  mol).

### V.4.3.b. Résultats



**Figure V.25. :** Evolution de la surface du pic de l'éthanol en fonction de la quantité d'éthanol injectée. Conditions opératoires :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=100\text{ kPa}$  (A) ou  $10\text{ kPa}$  (B).

La figure V.25. montre l'évolution de l'aire du pic de l'éthanol en fonction de la quantité d'éthanol injectée dans la colonne. On constate que le rapport entre la surface du pic et la quantité de composé injectée reste constante sur tout le domaine étudié. Par conséquent, **le domaine de linéarité du détecteur s'étend au delà de  $6.10^{-6}$  mol, que ce soit à pression atmosphérique ou pression réduite en sortie de colonne.** Cette dernière n'implique en effet qu'une diminution du signal comme nous l'avons vu précédemment, induisant une valeur du rapport entre la surface du pic et la quantité de soluté injecté plus petite par rapport à celle obtenue à la pression atmosphérique.

Par conséquent, **l'étalonnage des colonnes chromatographiques pour déterminer les quantités des composés détectés par le système s'effectuera donc dans le domaine de linéarité du détecteur de vol dans les conditions opératoires de vol, ce qui facilitera l'interprétation quantitative des chromatogrammes.**

### V.4.3. Capacité de charge des colonnes chromatographiques

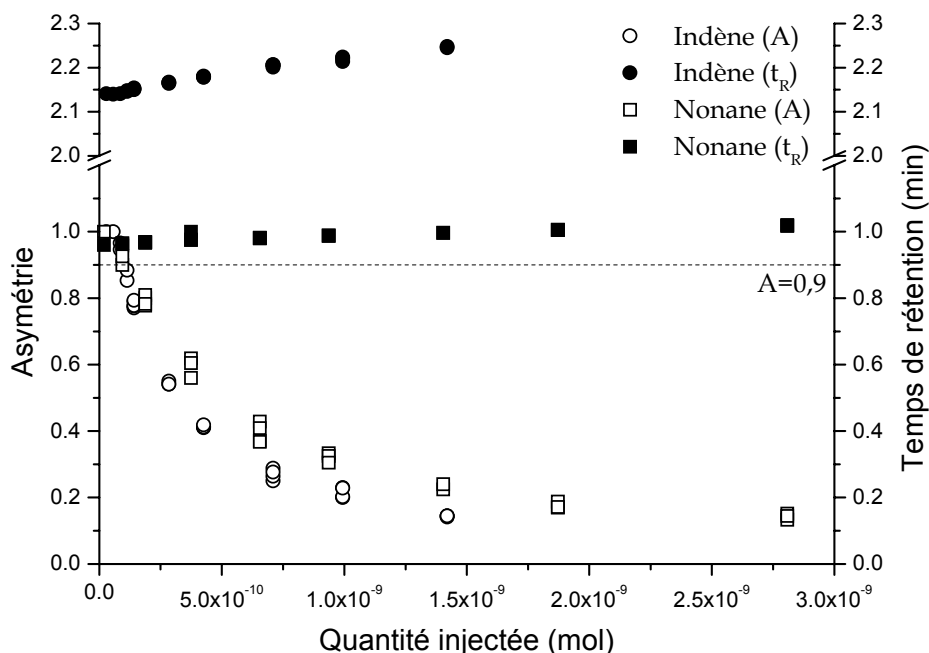
Afin d'effectuer une analyse quantitative correcte, il faut également analyser **la saturation des colonnes chromatographiques**. Cette étude a été menée sur la colonne à film liquide MXT 1 compte tenu que c'est celle qui possède le film le plus fin et qui est donc plus susceptible d'être saturée. La colonne MXT U n'a pas été étudiée compte tenu qu'elle apparaît saturée quelle que soit la quantité de soluté injecté.

#### V.4.3.a. Mode opératoire

Des quantités croissantes de composés (l'indène et le nonane pour la colonne MXT 1, l'éthanol pour la colonne MXT 20) ont été injectées dans les colonnes chromatographiques et le facteur d'asymétrie ( $A$ ) a été calculé pour les pics correspondants à chacune des quantités injectées. Si on définit  $w_1$  et  $w_2$  les distances mesurées à mi-hauteur, séparant le pic chromatographique de la verticale passant par le sommet du pic, alors  $A=w_1/w_2$ . Par conséquent, le pic est symétrique pour une valeur de  $A=1$  et par convention, la colonne est considérée comme saturée pour un écart de 10%. En même temps que le facteur d'asymétrie a été mesuré le temps de rétention au sommet du pic afin d'évaluer l'influence de l'asymétrie sur cette valeur. Le nonane et l'indène ont été dilués dans l'éthanol. Injection en mode split avec injecteur seringue.

#### V.4.3.b. Résultats

La figure V.26. Représente l'évolution des grandeurs définies précédemment en fonction de la quantité injectée. On constate que le facteur d'asymétrie suit la même évolution entre le nonane et l'indène, ce qui montre bien que **la saturation de la colonne chromatographique ne dépend que de la quantité de soluté injectée, et pas de sa nature**. On constate que la quantité de soluté pour laquelle la colonne est saturée correspond à une valeur de  $10^{-10}$  mol. Cette quantité est très faible comparativement à la quantité maximale de soluté injecté dans la colonne ( $6 \cdot 10^{-6}$  mol) ce qui signifie que cette colonne pourrait être facilement saturée au cours des analyses. Seulement, les composés analysés avec cette colonne devraient être les composés de poids moléculaire les plus élevés. On peut donc espérer que ces composés ne seront pas en abondance trop importante dans l'échantillon pour ne pas saturer la colonne.



**Figure V.26.** Temps de rétention et facteur d'asymétrie mesurés avec la colonne MXT 1 avec le nonane et l'indène. Conditions :  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$  et  $p_o=10\text{ kPa}$ .

Si on observe à présent le comportement du temps de rétention mesuré au maximum du pic chromatographique, on constate une augmentation de celui-ci. Par conséquent, la saturation de la colonne, comme nous l'avons évoqué pour la colonne MXT U, pourra avoir un impact sur l'identification des espèces analysées. Il apparaît que cette augmentation est du même ordre de grandeur en proportion pour les deux composés et pour des gammes de quantités de soluté injecté identiques (entre 5 et 6% pour des quantités allant de  $10^{-11}$  mol à  $10^{-9}$  mol). En revanche, l'augmentation absolue n'est pas très importante. Par conséquent, tout comme pour la colonne MXT U, la saturation pourrait entraîner des difficultés d'identification des composés, mais l'utilisation d'expériences de laboratoires permettant d'évaluer la déformation du pic en fonction de la quantité de soluté injecté devrait être suffisant pour attribuer le pic chromatographique. On note également que cette corrélation entre la déformation et la quantité injectée permettrait également d'estimer la quantité de soluté analysé, permettant ainsi de comparer la valeur obtenue à celle obtenue par la mesure classique de l'aire du pic. De même, la non déformation du pic pourra nous donner une information sur la limite supérieure de la quantité de composé injectée dans la colonne.

Ces études devront être étendues aux colonnes MXT 20, 1701 et Carbobond afin de voir si la saturation a le même impact sur l'analyse. Cependant, pour ces colonnes, cet effet devrait se déclencher pour des quantités de composés plus importantes que celles qui permettent de saturer les colonnes MXT 1 et MXT U, compte tenu de la présence d'une quantité plus importante de phase stationnaire. Il reste cependant à déterminer si cette valeur est supérieure à la quantité maximum de composés que l'on peut injecter dans les colonnes. Ceci est en effet important en vue de l'interprétation des futurs chromatogrammes dont l'apparence dépend de la saturation des colonnes.

#### V.4.4. Conclusion

Nous avons montré par cette étude que **la sensibilité du système était plus importante que celle des observations de la coma**. Par conséquent, le système est capable de détecter des éléments traces dans le noyau cométaire, permettant ainsi de mieux recenser les espèces qui ne peuvent être détectées par les observations.

De plus, **la détermination de l'abondance des espèces détectées ne posera pas de problèmes compte tenu de la linéarité du détecteur qui va au delà de la quantité maximum de composé que l'on peut injecter dans une colonne chromatographique**. On peut également souligner que les performances du détecteur sont conservées dans les conditions opératoires de la surface cométaire, ce qui confirme son choix.

En revanche, il apparaît que les caractéristiques de colonnes sélectionnées ne sont pas compatibles avec l'analyse de composés majoritaires du fait de la faible quantité de phase stationnaire que contiennent ces colonnes. Même si dans le cas des colonnes à film liquide l'effet soit moins significatif, la surcharge des phases entraîne une modification de la rétention des pics qui peut perturber leur identification. Il est donc nécessaire d'étendre les études de capacité de charge à l'ensemble des colonnes afin d'en déterminer l'impact réel sur l'analyse et de déterminer des méthodes capables de faciliter l'interprétation des chromatogrammes au cas où la surcharge soit effective dans les analyses in situ. Néanmoins, cette saturation ne devrait se limiter qu'à quelques espèces majoritaires, limitant ainsi l'impact de ce phénomène sur l'analyse opérée par le système chromatographique.

#### V.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que le système chromatographique sélectionné pour l'expérience COSAC remplit les conditions pour répondre à l'objectif de l'expérience (l'identification des espèces chimiques du noyau cométaire) dans les conditions d'analyse in situ :

- le système est suffisamment robuste pour résister aux contraintes liées au lancement de la sonde et aux conditions spatiales.
- la variation de la pression externe n'a pas un impact significatif sur le pouvoir de séparation des colonnes chromatographiques.

De plus, nous avons montré que la sensibilité du système est supérieure à celle des observations spectroscopiques, ce qui devrait permettre de détecter et de déterminer l'abondance de nouvelles espèces chimiques cométaires.

En revanche, la capacité de charge limitée des colonnes chromatographiques doit être étudiée afin de pouvoir identifier les composés majoritaires.

Toutefois, ce travail est basé sur des postulats qui ne seront peut être pas respectés dans le cas réel. Il faut donc évaluer l'influence de la variation de certains paramètres de l'analyse (nature des composés, nombre de composés élués par les colonnes, variation des conditions opératoires...) sur la qualité de la séparation et chercher un moyen de les corriger afin de permettre la meilleure interprétation des chromatogrammes possible. De plus, les expériences menées dans ce chapitre ne permettent de ne mettre en évidence que les propriétés intrinsèques de l'instrument. Or l'expérience COSAC possède d'autres parties analytiques qui peuvent être couplées au chromatographe. Il est donc nécessaire d'évaluer les performances des systèmes analytiques lorsqu'ils sont utilisés ensemble. Ce sont ces deux approches que je me propose de présenter dans le chapitre VI.

## Références relatives au chapitre V

- A'Campo, C. P. M. G., Lemkowitz, S. M., Verbrugge, P. et Berg, P. J. V. (1981), Gas chromatographic determination of water: a source of systematic error introduced by interactions of polar compounds on porous polymer gas chromatographic columns, *Journal of Chromatography* **203**, 271-278.
- Aflalaye, A. (1997), Contribution à l'analyse moléculaire chimique in situ de l'atmosphère de Titan : étude et développement de colonnes de chromatographie en phase gazeuse, capillaires et remplies., Université PVD, Paris XII, Créteil.
- Aflalaye, A., Anguel, S., Sternberg, R., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (1996), Gas chromatography of Titan's atmosphere. VII. Analysis of low molecular weight hydrocarbons and nitriles with cyanopropylphenyl dimethyl polysiloxane capillary columns., *Journal of Chromatography* **746**, 63-69.
- Aflalaye, A., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (1997), Gas chromatography of Titan's atmosphere. VIII. Analysis of permanent gases with carbon molecular sieve packed capillary columns., *Journal of Chromatography* **761**, 195-203.
- Akapo, S. O. (1995), Characterization of micropacked alkyl-bonded silica columns for gas chromatographic analyses of light hydrocarbons in planetary atmospheres., *Journal of Chromatography* **709**, 291-301.
- Akapo, S. O. (1996a), Retention behaviour of C1-C4 hydrocarbons on copper(II) complexes of cyano- and mercaptopropyl bonded phases., *Analytical Communications* **33**, 311-313.
- Akapo, S. O. (1996b), Separation of light hydrocarbons on micropacked bidentate alkylsilane silica columns by gas chromatography, *Journal of Chromatographic Science* **34**, 130-138.
- Akapo, S. O., Dimandja, J.-M. D., Matyska, M. T. et Pesek, J. J. (1996), Synthesis of chemically bonded squalene (ane) phases for microcolumn gas chromatographic separation of low-molecular-weight hydrocarbons in extraterrestrial atmospheres., *Chromatographia* **42**, 141-146.
- Arpigny, C. (1994), Physical chemistry of comets : models, uncertainties, data needs, *AIP conference proceedings* **312**, 205-238.
- Aubeau, R., Leroy, J. et Champeix, L. (1965), Influence du degré d'hydratation de l'adsorbant sur l'analyse chromatographique des gaz permanents, *Journal of Chromatography* **19**, 249-262.
- Barry, E. F., Chabot, G. E., Ferioli, P., Hubbard, J. A. et Rand, E. M. (1983), *Journal of High Resolution Chromatography* **5**, 432.
- Berezkin, V. G. et Volkov, S. M. (1989), Capillary gas adsorption chromatography., *Chemical Reviews* **89**, 287-308.
- Berezkina, L. G., Mukhina, V. P. et Berezkin, V. G. (1996), Influence of steam as eluent on the sorption properties of capillary columns coated with immobilized stationary phases, *Russian Journal of Physical Chemistry* **70**, 1754-1758.
- Blomberg, L. (1982), Current aspects of the stationary phase in gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **5**, 520-533.
- Boice, D. C., Huebner, W. F., Sablik, M. J. et Konno, I. (1990), Distributed Coma Sources and the CH<sub>4</sub>/CO Ratio in Comet Halley, *Geophysical Research Letters* **17**, 1813-1816.
- Brazhnikov, V. V. et Mukhin, L. M. (1971), Gas chromatography and space research, *Chromatographic Reviews* **15**, 151-194.
- Brown, F. S., Adelson, H. E., Chapman, M. C., Clausen, O. W., Cole, O. J., Cragin, J. T., Debenham, C., Fortney, R. E., Gilje, R. I., Harrey, D. W., Logan, J. L., Potter, W. D. et Rosiak, G. T. (1978), The biology instrument for the Viking Mars mission, *Reviews in Scientific Instruments* **49**, 139-182.
- Burns, W. F., Tingey, D. T. et Evans, R. C. (1982), Effect of water on retention time on a fused silica column, *Journal of High Resolution Chromatography* **5**, 504-505.
- Chen, G.-C. et Rohwer, E. R. (1999), Dynamic modification of the stationary phase in capillary gas chromatography. II. Continuous introduction of water vapour, *J. Chromatogr. A* **845**, 43-52.
- Cook, W. G. et Ross, R. A. (1972), Gas chromatographic separation of hydrogen sulfide, air and water, *Analytical Chemistry* **44**, 641-642.
- Cramers, C. A., Scherpenzeel, G. J. et Leclercq, P. A. (1981), Increased speed of analysis in directly coupled gas chromatography-mass spectrometry systems. I. Capillary columns at sub-atmospheric outlet pressures, *Journal of Chromatography* **203**, 207-216.



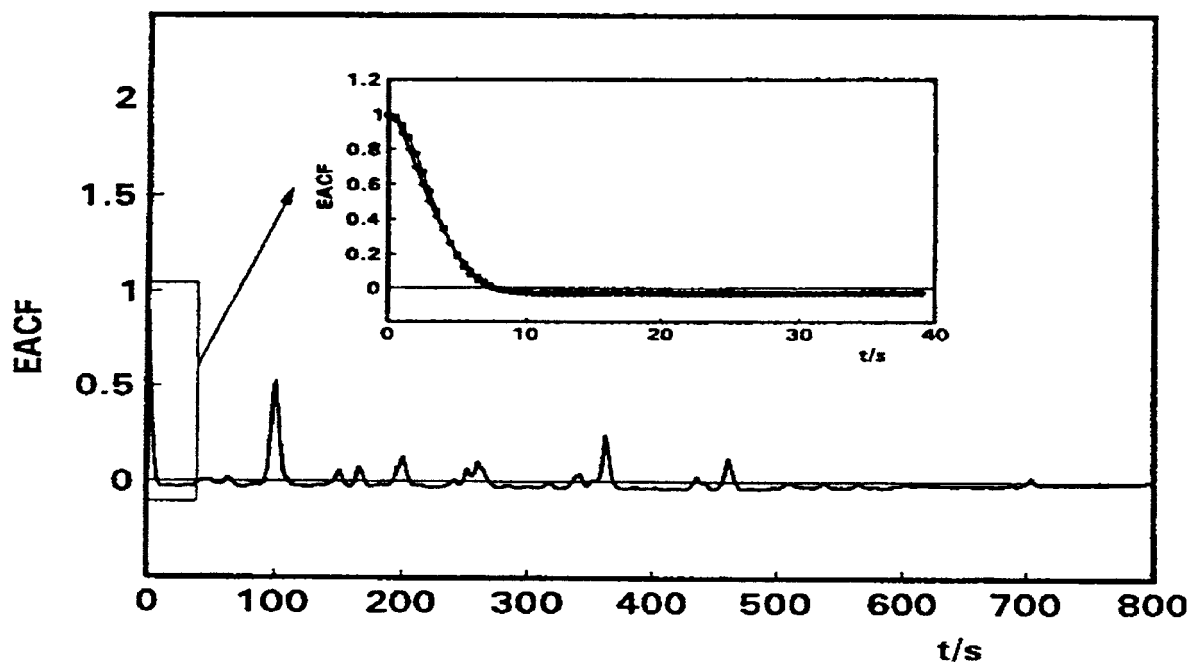
- Crovisier, J. et Bockelée-Morvan, D. (1999), Remote observations of the composition of cometary volatiles, *Space Science Reviews* **90**, 19-32.
- DePra, M. (2001), GC nell'analisi spaziale: scelta ed ottimizzazione delle condizioni di analisi, Rapport de DEA, Ferrara (It.).
- DeVanssay, E. (1994), Une approche expérimentale pour l'étude de la chimie organique en phases gazeuse et solide de l'atmosphère de Titan, Thèse de doctorat, Paris VII, Créteil.
- DeVanssay, E., Capilla, P., Coscia, D., Do, L., Sternberg, R. et Raulin, F. (1993), Gas chromatography of Titan's atmosphere. IV. Analysis of permanent gases in the presence of hydrocarbons and nitriles with a Molsieve PLOT capillary column., *Journal of Chromatography* **639**, 255-259.
- DeVanssay, E., Zubrzycki, S., Sternberg, R., Raulin, F., Sergent, M. et Phan-Tan-Luu, R. (1994), Gas chromatography of Titan's atmosphere. V. Determination of permanent gases in the presence of hydrocarbons and nitriles with a molecular sieve micropacked column and optimization of the GC parameters using a Doehlert experimental design., *Journal of Chromatography* **688**, 161-170.
- DiLorenzo, A. (1970), Trace analysis of oxygen, carbon monoxide, methane, carbon dioxide, ethylene and ethane in nitrogen mixtures using column selector, *Journal of Chromatographic Science* **8**, 224-226.
- Do, L. et Raulin, F. (1992), Gas chromatography of Titan's atmosphere. III. Analysis of low-molecular-weight hydrocarbons and nitriles with a Cp-Sil-5 CB WCOT capillary column., *Journal of Chromatography* **591**, 297-301.
- Duprat, S. et Meunier, N. (1998), Etude et sélection de colonnes capillaires de chromatographie en phase gazeuse et élaboration de pièges à eau en vue de leur spatialisation lors de la mission cométaire Rosetta., Rapport de stage de Licence, Créteil.
- Fomes, C. W., Morgan, G. H. et Pillinger, C. T. , Mars Exploration Programme and Sample Return Missions International Symposium, Paris **1999**.
- Gaines, K. K., Chatham, W. H. et Farwell, S. O. (1990), Comparison of the SCD and FPD for HRGC determination of atmospheric sulfur gases, *Journal of High Resolution Chromatography* **13**, 489-493.
- Gaspar, G., Annino, R., Vidal-Madjar, C. et Guiochon, G. (1978), Influence of instrumental contributions on the apparent column efficiency in high speed gas chromatography, *Analytical Chemistry* **50**, 1512-1518.
- Gassiot-Matas, M. et Monrabal-Bas, B. (1970), *Chromatographia* **3**, 547.
- Gough, T. A. et Simpson, C. F. (1970), Variation of performance of porous polymer bead columns in gas chromatography, *Journal of Chromatography* **51**, 129-137.
- Gough, T. A. et Simpson, J. F. (1972), Water adsorption by porous polymer bead gas chromatography columns, *Journal of Chromatography* **68**, 31-45.
- Grall, A. J. et Sacks, R. D. (1999), Column performance and stability for high speed vacuum outlet GC of volatile organic compounds using atmospheric pressure air as carrier gas, *Analytical Chemistry* **71**, 5199-5205.
- Greenberg, J. M. (1998), Making a Comet Nucleus, *Astronomy and Astrophysics* **330**, 375-380.
- Grob, K. (1981), Peak broadening or splitting caused by solvent flooding after splitless or cold on-column injection in capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography* **213**, 3-14.
- Grob, K. et Habich, A. (1983), Effect of water on retention time, *Journal of High Resolution Chromatography* **6**, 34-35.
- Grob, K., Neukom, H. et Li, Z. (1989), Introduction of water containing solvent mixtures in capillary gas chromatography. III. Water resistant deactivation of uncoated precolumns ?, *Journal of Chromatography* **473**, 401-409.
- Guan, Y., Zhou, L., Zhu, D. et Jiang, W. (1992), Response characteristics and operating limits of thermal conductivity detectors at reduced pressure in capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography* **604**, 233-241.
- Guan, Y., Zhu, D., Zhou, L. et Li, L. (1993), Design and use of a thermal conductivity detector at reduced pressure for temperature programmed capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography* **655**, 243-247.
- Hail, M. E. et Yost, R. A. (1989), Theoretical and practical aspects of short open tubular columns at subambient pressures in gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry* **61**, 2402-2410.

- Hatch, F. W. et Parish, M. E. (1978), Vacuum gas chromatography using short glass capillary columns combined with mass spectrometry, *Analytical Chemistry* **50**, 1164-1168.
- Hollis, O. L. et Hayes, W. V. (1966), Water analysis by gas chromatography using porous polymer columns, *Journal of Gas Chromatography* **4**, 235-239.
- Hutte, R. S., Johansen, N. G. et Legier, M. F. (1990), Column selection and optimization for sulfur compounds analyses by gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **13**, 421-426.
- Jacobsson, S. et Falk, O. (1989), Determination of hydrogen sulphide by porous layer open tubular gas chromatography mass spectrometry, *Journal of Chromatography* **479**, 194-199.
- Jaulmes, A., Ignatiadis, I., Cardot, P. et Vidal-Madjar, C. (1987), Characterization of peak asymmetry with overloaded capillary columns, *Journal of Chromatography* **395**, 291-306.
- Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Gaspar, M. et Guiochon, G. (1984a), Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 2. Determination of the curvature of isotherms at zero surface coverage on graphitized carbon black, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5385-5391.
- Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Ladurelli, A. et Guiochon, G. (1984b), Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 1. Derivation of a theoretical model, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5379-5385.
- Ji, Z., Majors, R. E. et Guthrie, E. J. (1999), Porous layer open tubular capillary columns: preparations, applications and future directions, *Journal of Chromatography A* **842**, 115-142.
- Juvancz, Z., Schirmer, M. M., Johnson, D. F., Markides, K. E., Bradshaw, J. S. et Lee, M. L. (1991), 4-methylsulfonyl-phenyl containing polysiloxane stationary phase for capillary column gas chromatography, *Journal of Microcolumn Separations* **3**, 349-353.
- Kelley, J. D. et Walker, J. Q. (1969), Pressure programming in gas chromatography with open tubular columns, *Analytical Chemistry* **41**, 1340-1342.
- Kolb, B., Zwick, G. et Auer, M. (1996), A water trap for static cryo-headspace gas chromatography., *Journal of High Resolution Chromatography* **19**, 37-42.
- Krankowsky, D. *Comets in the Post-Halley Era*; al., R. L. N. J. e., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1991, pp 855-877.
- Laurens, J. B. et Rohwer, E. R. (1996), High speed analysis of H<sub>2</sub>S and COS impurities in coal gas by capillary gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography* **19**, 217-223.
- Leclercq, P. A., Scherpenzeel, G. J., Vermeer, E. A. A. et Cramers, C. A. (1982), Increased speed of analysis in directly coupled gas chromatography/mass spectrometry system. II. Advantages of vacuum outlet operation of thick film capillary columns, *Journal of Chromatography* **241**, 61-71.
- Markides, K., Blomberg, L., Buijten, J. et Wannman, T. (1983), Cyanosilicones as stationary phases in gas chromatography. II. Gum and rubber phases on fused silica, *Journal of Chromatography* **267**, 29-38.
- Middleditch, B. S., Sung, N.-J., Zlatkis, A. et Settembre, G. (1987), Trace analysis of volatile polar organics by direct aqueous injection gas chromatography, *Chromatographia* **23**, 273-278.
- Oyama, V. I., Carle, G. C., Woeller, F., Pollack, J. B., Reynolds, R. T. et Craig, R. A. (1980), Pioneer Venus gas chromatography of the lower atmosphere of Venus, *Journal of Geophysical Research* **85**, 7891-7902.
- Patzelova, V. (1970), Gas chromatographic determination of some sorption properties of zeolites NaX, modified with water presorption, *Chromatographia* **3**, 170-179.
- Peters, A. et Sacks, R. (1991), High-speed GC analysis of low molecular weight C-H and C-H-Cl compounds with porous-layer open-tubular columns., *Journal of Chromatographic Science* **29**, 403-409.
- Pollock, G. E. (1986), Synthesis of a further improved porous polymer for the separation of nitrogen, oxygen, argon, and carbon monoxide by gas chromatography, *Journal of Chromatographic Sciences* **24**, 173-174.
- Pradeau, D., Postaire, M., Postaire, E., Prognon, P. et Hamon, M. (1988), Chromatographie en phase gazeuse du dioxyde et du monoxyde de carbone. Choix d'un procédé d'étalonnage., *Journal of Chromatography* **447**, 234-238.
- Robson, M. M., Bartle, K. D. et Myers, P. (1998), High pressure microcolumn gas chromatography, *Journal of Microcolumn Separations* **10**, 115-123.
- Rooney, T. A., Altamayer, L. H., Freeman, R. R. et Zerenner, E. H. (1979), Rapid GC separations using short glass capillary columns, *American Laboratory* , 81-89.

- Rosenbauer, H., Fuselier, S. A., Ghielmetti, A., Greenberg, J. M., Goesmann, F., Ulamec, S., Israel, G., Livi, S., MacDermott, J. A., Pillinger, C. T., Raulin, F., Roll, R. et Thiemann, W. (1999), The COSAC experiment on the lander of the ROSETTA mission., *Advances in Space Research* **23**, 333-340.
- Schaeffer, H.-J. (1989), Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons, a review of different system practice., *Journal of High Resolution Chromatography* **12**, 69-80.
- Sojak, L. et Rijks, J. A. (1976), Capillary gas chromatography of alkylbenzenes. I. Some problems encountered with the precision of the retention indices of alkylbenzenes., *Journal of Chromatography* **119**, 505-521.
- Sternberg, R., Szopa, C., Coscia, D., Zubrzycki, S., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Niemann, H. et Israel, G. (1999), Gas chromatography in space exploration : capillary and micropacked columns for in situ analysis of Titan's atmosphere., *Journal of Chromatography A* **846**, 307-315.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D. et Raulin, F. (2001), In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds, *Chromatographia* **56**, 369-376.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F. et Vidal-Madjar, C. (2000), Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column., *Journal of Chromatography A* **904**, 73-85.
- Vangaever, F., Sandra, P. et Verzele, M. (1979), Influence of the vacuum on the separation efficiency in coupled GC-GC-MS, *Chromatographia* **12**, 153-154.
- Yamamoto, T. (1985), Formation environment of cometary nuclei in the primordial solar nebula, *Astronomy and Astrophysics* **142**, 31-36.

## Chapitre VI

### Couplage du système aux techniques d'échantillonnage préparatoires et préparation à l'interprétation des données in situ



Les études menées dans le chapitre précédent ont montré l'efficacité du système chromatographique pour la séparation des espèces chimiques que nous avons ciblées. Cependant, cette étude repose sur des postulats qui pourraient ne pas être respectés dans le cas réel de fonctionnement de l'instrument :

- la liste de composés établie initialement pour effectuer ce travail n'est probablement pas exhaustive. Le noyau cométaire pourrait donc contenir d'autres espèces chimiques que celles étudiées.
- les composés qui seront simultanément élués sur une colonne chromatographique pourront être significativement plus nombreux que ceux présents dans les mélanges que j'ai utilisés pour les différentes études. Les chromatogrammes pourraient donc être beaucoup plus complexes que ceux qui sont montrés dans ce manuscrit.
- les conditions opératoires que nous avons utilisées pour ce travail sont des conditions fixes et précises. Or, il n'est pas exclu que les conditions réelles d'analyse soient légèrement différentes de celles utilisées, ce qui pourrait perturber l'identification des espèces chimiques analysées avec l'expérience.
- des phénomènes parasites, telle que la saturation de la phase stationnaire des colonnes, peuvent se produire et empêcher d'opérer l'identification.

Au delà de la mise en œuvre de l'instrument, **il est donc nécessaire d'explorer des champs d'étude permettant de parer aux divers problèmes que pourraient soulever l'analyse réelle vis-à-vis de l'interprétation des données.**

De plus, jusqu'ici, seules les performances intrinsèques au système chromatographique ont été évaluées. Or, l'expérience COSAC contient des parties analytiques préparatoire de l'échantillon (pyrolyse, dérivation chimique) qui pourraient être couplées au chromatographe. **Il apparaît donc nécessaire d'étudier ces couplages afin d'évaluer la quantité d'informations supplémentaires qu'ils pourraient apporter sur la composition cométaire.**

J'ai donc initié des études visant à étudier le couplage entre le système chromatographique et les techniques d'échantillonnage préparatoires de l'expérience, et des études visant à préparer l'interprétation des données chromatographiques. Ces études n'en sont qu'à leurs prémices et devraient être développées jusqu'au "rapatriement" des données fournies par l'expérience en 2012. Ce chapitre n'a donc pour vocation que d'exposer les différentes voies d'étude empruntées et les premiers résultats obtenus.

## **VI.1. Couplage aux techniques préparatoires**

L'expérience COSAC inclut deux systèmes préparatoires de l'échantillon qui peuvent être couplés au système chromatographique :

- la pyrolyse. Elle peut être effectuée grâce à la présence de fours "haute température" qui permettront de chauffer l'échantillon jusqu'à 600°C.
- la dérivation chimique. Elle permettra de transformer des molécules réfractaires en molécules volatiles analysables par CPG grâce à un réactif chimique présent dans certains fours.

Afin d'évaluer la nature des informations supplémentaires que peuvent apporter ces techniques préparatoires sur la composition chimique cométaire, elles ont été reproduites au laboratoire pour être couplées à la CPG.

### **VI.1.1. La pyrolyse**

La pyrolyse présente dans l'expérience COSAC est une pyrolyse à four. Elle s'effectuera par chauffage par paliers de température, depuis la température ambiante cométaire jusqu'à 600°C. Le nombre de paliers de chauffage est un paramètre qui reste indéfini. Ce mode de fonctionnement va donc provoquer la pyrolyse de composés

réfractaires de plus en plus complexes au fur et à mesure de l'élévation de température de l'échantillon. Par conséquent, cette pyrolyse ne produira ni le même type, ni la même abondance de pyrolysats qu'une pyrolyse ponctuelle couramment employée en laboratoire. C'est la raison pour laquelle, la simulation réelle du comportement de l'échantillon lors de sa pyrolyse dans l'expérience COSAC nécessite l'utilisation des fours de l'expérience dédiés à cette tâche. Cependant, nous n'avons pas eu la possibilité d'utiliser l'un de ces fours jusqu'à maintenant. C'est pourquoi nous avons travaillé avec un système de laboratoire se rapprochant du système réel. Le pyrolyseur à four Pyrojector II (SGE) a donc été employé du fait que son mode de chauffage s'apparente à celui des fours de l'expérience COSAC. Les principales caractéristiques qui différencient le fonctionnement de ces deux systèmes sont :

- le volume occupé par l'échantillon qui pourra s'élever à 1 cm<sup>3</sup> pour les fours de l'expérience COSAC alors que celui du Pyrojector est approximativement 100 fois plus petit. La conduction thermique dans l'échantillon ne sera donc probablement pas la même.
- l'échantillon solide sera directement en contact avec la zone de chauffe (paroi du four) dans l'expérience COSAC, alors qu'en laboratoire, il est conditionné dans un tube en quartz qui est lui-même en contact avec la zone de chauffe. Encore une fois, cela peut affecter la conduction thermique dans l'échantillon, et donc sa pyrolyse.
- enfin, le dégazage des pyrolysats de l'échantillon cométaire dans les fours se fera de manière statique avec une pression initiale quasiment nulle alors que le pyrolyseur de laboratoire fonctionne en mode dynamique, c'est à dire que l'échantillon est balayé en permanence par un flux de gaz (le gaz vecteur) qui entraîne les pyrolysats dans le chromatographe.

Alors qu'il est raisonnable de penser que les deux premières différences ne devraient pas affecter la pyrolyse des échantillons de manière significative en raison du faible volume occupé par l'échantillon dans les deux cas, l'influence du balayage de l'échantillon par un gaz pressurisé est plus difficile à évaluer. **Il sera donc nécessaire de comparer les résultats obtenus avec le pyrolyseur de laboratoire et le four de l'expérience COSAC afin d'évaluer la représentativité des travaux effectués en laboratoire.**

Néanmoins, cette différence n'empêche pas d'estimer la capacité de la pyrolyse à apporter des informations supplémentaires sur la composition cométaire. C'est pourquoi j'ai procédé à l'analyse par pyrolyse d'un échantillon de composés réfractaires d'intérêt cométaire, afin d'évaluer la possibilité de pouvoir l'identifier grâce au chromatographe de l'expérience COSAC.

#### VI.1.1.a. Mode opératoire

L'échantillon pyrolysé au cours de ces expériences est l'échantillon de polymères de HCN synthétisé par le Dr Minard (voir chapitre III.3.3.b.). Il se présente sous forme de poudre solide et la matière réfractaire qu'il contient pourrait se trouver dans le noyau cométaire (Matthews et Ludicky, 1992).

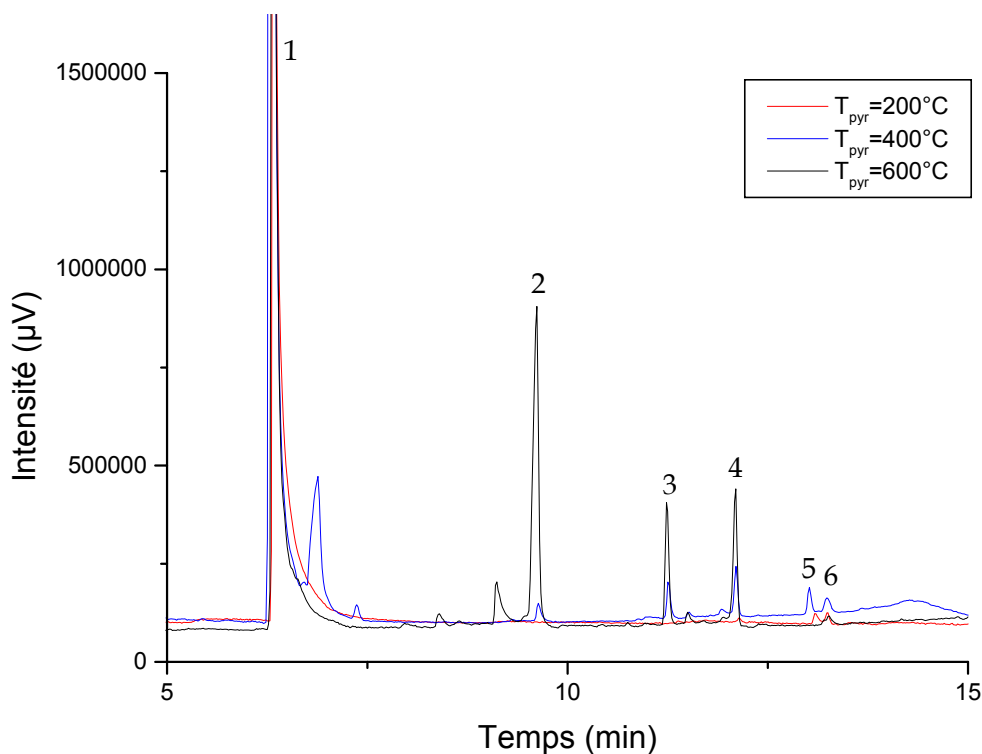
Une partie de cette poudre a été placée par tassement dans un tube de quartz (rempli à moitié). La manipulation du tube a été effectuée avec des gants en latex afin d'éviter une contamination de l'échantillon par le manipulateur. Le tube a ensuite été placé sur la canne de transfert que l'on a introduite dans le pyrolyseur. La pyrolyse a été effectuée à plusieurs températures comprises entre 200°C et 600°C, cette dernière étant la température maximum qui sera utilisée avec les fours haute température de l'expérience COSAC. Pour chaque température, un échantillonnage neuf a été effectué avec le polymère de HCN. Les composés issus de la pyrolyse ont été analysés par CPG-MS avec l'instrument Varian Saturn II dans lequel était montée une colonne parente (phase identique mais dimensions différentes) de la colonne MXT 1 précédemment sélectionnée.

#### VI.1.1.b. Résultats

Les chromatogrammes résultants de l'analyse des produits de pyrolyse de l'échantillon de polymères de HCN sont présentés par la figure VI.1..

On constate qu'à 200°C, peu de composés sont obtenus, excepté celui produisant un signal important à 6,3 min (pic 1). De plus, on remarque visuellement que l'aspect de l'échantillon n'a pas significativement varié. On en déduit qu'à 200°C, **l'espèce observée est une espèce volatile déposée à la surface du polymère solide**, produite lors de la réaction de polymérisation de la tétraméthylamine utilisée pour obtenir le polymère de HCN. **Il ne doit donc pas correspondre à un pyrolysate du polymère**. Ce composé est présent dans l'ensemble des chromatogrammes enregistrés, quelle que soit la température de pyrolyse. On constate cependant l'apparition de pics chromatographiques avec la croissance de la température de pyrolyse, ainsi qu'une disparition croissante du polymère de HCN contenu dans le tube de quartz. On en déduit que ces pics correspondent à des composés issus de la dégradation thermique effective du polymère de HCN. La plupart des pics majoritaires du chromatogramme restent identiques, quelle que soit la température de pyrolyse du polymère. La combinaison de ces pics forme donc une signature du polymère qui permet de l'identifier. Par conséquent, si l'expérience COSAC est capable de mettre en évidence une telle signature grâce à la CPG ou la CPG-SM, il sera possible de montrer la présence de polymères de HCN dans le noyau cométaire de manière indirecte.

Afin d'évaluer cette possibilité, il est nécessaire de mettre en évidence la capacité de l'expérience de vol à séparer les espèces chimiques obtenues par dégradation thermique dans le temps imparti. A cette fin, le logiciel ezGC a été utilisé pour estimer le temps de rétention des six pics chromatographiques majoritaires communs aux chromatogrammes obtenus à 400°C et 600°C. Ces six pics sont considérés comme formant la signature de ce polymère. L'étude a été rapportée à la colonne MXT 1 de l'instrument de vol (dont la phase



**Figure VI.1. :** Superposition de chromatogrammes obtenus par l'analyse des produits de pyrolyse obtenus à 3 températures différentes d'un polymère de HCN.  
Conditions :  $p_i=217$  kPa,  $p_o=0$  kPa,  $T=60^\circ\text{C}$  (5min) puis augmentation ( $14^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) à  $200^\circ\text{C}$ .  
Colonne : MXT 1 ( $L=30\text{m}$  ;  $DI=0,18$  mm ;  $d_f=0,6$   $\mu\text{m}$ ).

n° de pic	t <sub>exp</sub> (min) <sup>a</sup>	t <sub>sim</sub> (min) <sup>b</sup>	
	T programmée	Isotherme 30°C	Isotherme 60°C
1	6,31	0,73	0,42
2	9,61	1,86	0,69
3	11,23	3,45	1,04
4	11,50	4,96	1,37
5	11,91	7,94	1,96
6	12,10	8,96	2,16

<sup>a</sup>: analyse en laboratoire (voir figure VI.1.); <sup>b</sup>: valeurs simulées avec le logiciel ezGC dans les conditions opératoires de vol pour la colonne MXT 1 de l'expérience COSAC.

**Tableau VI.1. :** Temps de rétention expérimentaux et simulés pour la colonne de vol MXT 1 des composés majoritaires contenus dans les pyrolysats de polymères de HCN obtenus à 400°C et 600°C.

est identique à la colonne analytique utilisée pour analyser les pyrolysats en laboratoire) et dans les conditions opératoires de vol. Le tableau VI.1. recense les résultats obtenus.

On constate d'après les temps simulés que la colonne chromatographique MXT 1 de l'expérience COSAC devrait être capable d'éluer les composés majoritaires produits par la pyrolyse du polymère, dans les conditions d'analyse in situ. Par conséquent, **la signature d'un polymère de HCN peut être potentiellement retrouvée grâce à l'expérience COSAC à partir de la pyrolyse du matériau cométaire.** On constate de plus que la rétention simulée de ces composés est relativement faible comparée au temps d'analyse autorisé (17 min). Par conséquent cela signifie qu'il pourrait être possible d'éluer certains de ces composés à l'aide des deux autres colonnes WCOT de l'expérience. Ceci autorise le recoupement entre les différents chromatogrammes obtenus avec les différentes colonnes, permettant l'identification stricte des produits de pyrolyse sans faire appel à la SM.

#### VI.1.1.c. Conclusion

Le couplage de la pyrolyse avec le système chromatographique que nous avons développé devrait permettre d'identifier des espèces réfractaires qui seront présentes dans l'échantillon cométaire. Parmi ces composés, nous avons montré qu'il était possible de mettre en évidence les polymères de HCN, qui sont détectés en abondance dans le milieu interstellaire et qui pourrait faire partie du matériau cométaire. Ceci montre donc l'intérêt de coupler la pyrolyse au système chromatographique de l'expérience COSAC. Ceci peut être renforcé par le fait qu'une analyse directe par spectrométrie de masse des pyrolysats pourrait aboutir à des spectres trop complexes pour être correctement interprétés, comme ceux enregistrés par l'expérience PIA.

### VI.1.2. La dérivation chimique

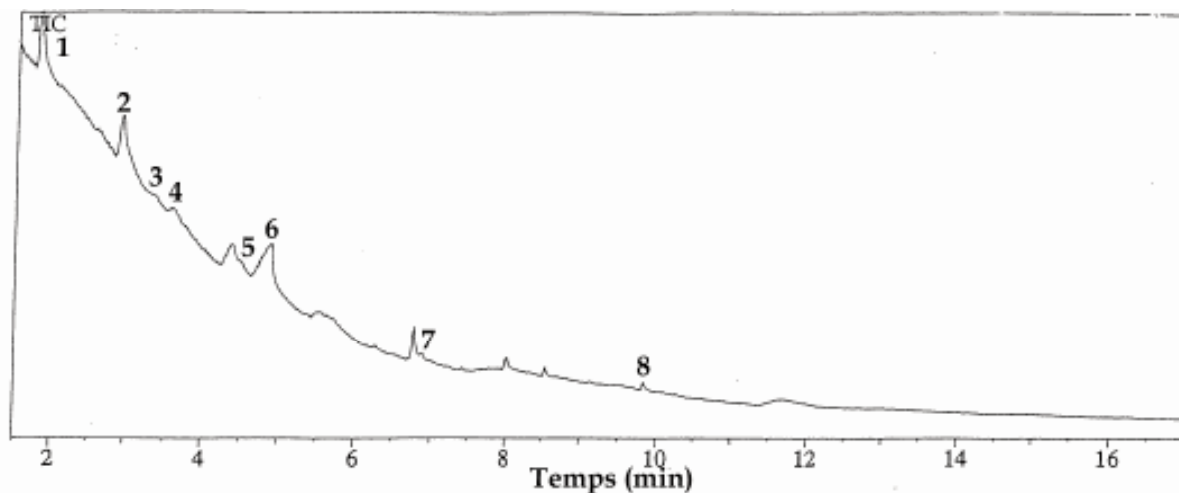
Le système de dérivation chimique de l'expérience COSAC repose sur la technique de méthylation à l'aide du DMF-DMA, étudiée par U. Meierhenrich (Meierhenrich et al., 2001). Cette méthode a donc été testée en laboratoire afin d'estimer si des molécules réfractaires dérivatisées pouvaient être éluées par le système chromatographique de l'expérience COSAC, en respectant les contraintes instrumentales et les conditions d'analyse in situ.

#### VI.1.2.a. Mode opératoire

Le protocole expérimental utilisé est présenté dans le chapitre III.3.2.. Les tests se sont limités à l'étude de la dérivation d'acides aminés (Salles, 2001), incluant les acides aminés recensés au début de cette étude (Tableau VI.2.). Afin de pouvoir clairement identifier les espèces dérivées, le CPG-SM Varian Saturn II a été utilisé de manière à avoir accès aux spectres de masse des composés élués.

La colonne chromatographique employée pour la séparation (CP Sil 5 Cb (L=10 m ; DI=0,25 mm ; d<sub>f</sub>=0,25 µm)) est une colonne dont la phase stationnaire est identique à celle de la colonne de vol MXT 1 qui a été sélectionnée pour l'analyse des composés ayant les poids





**Figure VI.2.** : Chromatogramme obtenu après injection des dérivés d'acides aminés obtenus avec le DMF-DMA. Conditions opératoires :  $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=119\text{ kPa}$ ,  $p_o\sim 0\text{ kPa}$ . Colonne : CpSil 5 Cb ( $L=10\text{ m}$  ;  $DI=0,25\text{ mm}$  ;  $d_f=0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Pics : 1= $\beta$ -alanine, 2=valine, 3=acide 4-aminobutyrique, 4=norvaline, 5=leucine, 6=glycine, 7=acide aspartique et 8=phénylalanine.

moléculaires les plus élevés. Seules les caractéristiques des deux colonnes sont différentes. Elles impliquent une valeur du rapport de phase pour la colonne CP Sil 5 Cb double de celle de la colonne MXT 1, indiquant que la rétention de cette dernière doit être moins importante dans les mêmes conditions d'analyse.

Les colonnes de vol n'ont pas été utilisées dans un premier temps afin d'évaluer l'impact du passage de l'agent dérivant (DMF-DMA) dans la colonne chromatographique. En effet, cet agent pourrait attaquer la phase stationnaire et altérer les propriétés chromatographiques des colonnes de vol.

Enfin, l'analyse s'est faite avec une pression en tête de colonne ayant pour valeur 119 kPa (absolu) et dans des conditions isothermes à température plus élevée ( $120^{\circ}\text{C}$ ) que celle de l'expérience COSAC afin d'éluer plus rapidement les composés. A l'aide du logiciel ezGC, les temps de rétention qu'auraient les composés dérivés avec la colonne de vol et dans les conditions opératoires de l'expérience COSAC ont été simulés à partir des données expérimentales.

#### VI.1.2.b. Résultats

La figure VI.2. présente le chromatogramme correspondant au courant total ionique collecté par le détecteur du SM lorsqu'on injecte la solution des acides aminés dérivatisés dans le chromatographe. Le tableau VI.2. présente quant à lui le temps de rétention des acides aminés dérivés (mesurés à l'aide du courant total ou des courants des masses spécifiques) obtenus expérimentalement, et les temps simulés pour la colonne MXT 1 de l'expérience COSAC dans les conditions opératoires extrêmes de l'expérience.

D'après les temps de rétention obtenus (tableau VI.2.), les dérivés des acides aminés sont retenus de manière importante, même avec la colonne MXT 1 de vol. Néanmoins, **à la température opératoire maximale de l'expérience, la colonne est capable d'éluer quatre des acides aminés étudiés dans le temps imparti pour l'analyse (17 min), dont trois sont potentiellement présents dans les noyaux cométaires.** Deux autres auraient des temps de rétention légèrement supérieurs à 17 min (Acide 4-aminobutyrique et Norvaline), indiquant que l'utilisation d'une température très peu supérieure à  $60^{\circ}\text{C}$  permettrait leur élution dans la limite de la durée d'une analyse. On remarque en revanche que lorsque la température minimale de l'expérience est utilisée, les dérivés des acides aminés sont significativement plus retenus par la colonne qu'à  $60^{\circ}\text{C}$ , empêchant toute élution de l'un d'entre eux en 17 min.

n°	Acide aminé (dérivé)	t <sub>exp</sub> (min) <sup>a</sup>			t <sub>sim</sub> (min) <sup>b</sup>		
		120°C	30°C	60°C	120°C	30°C	60°C
-	Acide $\alpha$ -aminoisobutyrique	1,81	36,92	7,02			
1	$\beta$ -alanine	2,00	44,61	8,26			
-	Alanine	2,71	77,93	13,32			
2	Valine	2,92	88,94	14,92			
3	Acide 4-aminobutyrique	3,30	109,19	17,84			
4	Norvaline	3,53	121,61	19,61			
5	Leucine	4,52	190,75	28,68			
6	Glycine	4,87	216,31	31,95			
7	Acide aspartique	6,89	388,60	52,75			
-	Acide glutamique	8,49	547,65	70,83			
8	Phénylalanine	9,85	687,38	86,42			

<sup>a</sup>: analyse en laboratoire (voir figure VI.2.) ; <sup>b</sup>: valeurs simulées avec le logiciel ezGC dans les conditions opératoires de vol pour la colonne MXT 1 de l'expérience COSAC.

**Tableau VI.2. :** Temps de rétention mesurés expérimentalement et simulés pour la colonne de vol MXT 1 des dérivés des acides aminés étudiés (adapté de (Salles, 2001)) 1=colonne expérimentale ; 2=colonne de vol.

D'après le chromatogramme, on remarque également l'absence de signature avec le courant total ionique pour certains acides aminés, ainsi que la présence de pics chromatographiques qui ne sont pas attribués aux acides aminés dérivés. Ceci a pour conséquence la nécessité de recourir aux chromatogrammes obtenus avec les courants ioniques générés par les masses spécifiques correspondant aux fragments moléculaires des acides aminés dérivés. Ceci permet à la fois leur identification dans le chromatogramme, ainsi qu'une amélioration de la sensibilité de la détection pour certaines espèces. Une fois ce travail opéré, on constate que les pics non attribués sont des interférants provenant de l'agent de la dérivation chimique, qui génère des espèces parasites lors de la réaction. L'ensemble des dérivés des acides aminés sont également retrouvés, à l'exception de celui de la proline, pourtant présente dans le mélange initial. Cette constatation a d'ailleurs été opérée avec d'autres molécules d'acides aminés qui incluent une fonction alcool, soufrée, ou qui sont notablement plus complexes que les acides aminés élués.

#### VI.1.2.c. Conclusion

Cette étude montre que la dérivation chimique devrait permettre l'analyse des espèces chimiques réfractaires avec le système chromatographique précédemment développé. Parmi ces composés, il devrait être possible d'analyser les acides aminés qui sont des espèces importantes du point de vue de la chimie prébiotique. L'information que peut apporter ce couplage sur la composition du noyau cométaire est par conséquent significative. Ainsi, les produits de dérivation chimique d'un échantillon cométaire devraient être injectés simultanément dans les colonnes chirales (pour lesquelles cette technique préparatoire est initialement dédiée) et dans la colonne MXT 1 sélectionnée qui permet l'élution de certaines espèces dérivatisées dans le temps imparti pour une analyse.

L'intérêt de cette option d'analyse vient du fait que la géométrie des colonnes chirales implique une rétention plus importante des composés que celle obtenue avec la colonne MXT 1. Ainsi, l'utilisation de cette dernière pourrait permettre la détection d'un nombre plus important de composés que celui obtenu avec les colonnes chirales, et elle pourrait également de ce fait augmenter la sensibilité de la détection. Pour s'en assurer, il faudra néanmoins évaluer l'impact des pics parasites que génère cette technique sur l'interprétation des chromatogrammes.

### VI.1.3. Conclusion

Les études préliminaires présentées dans ce chapitre montrent l'intérêt du couplage entre les techniques d'échantillonnage préparatoires et le système chromatographique. Ce couplage devrait en effet permettre d'apporter une information complémentaire importante à l'analyse par CPG directe, soit en permettant l'identification d'acides aminés ou d'autres composés non analysables directement (amides, amines...), soit en permettant de mettre en évidence des composés réfractaires complexes tels que les polymères de HCN. Compte tenu de l'importance de ces espèces chimiques du point de vue de la chimie prébiotique ou de l'étude l'histoire du système solaire, il est important de considérer cette possibilité dans la définition de la stratégie de mesure de l'expérience.

Néanmoins, les résultats obtenus au cours de ce travail sont en partie simulés numériquement. Il sera donc nécessaire de les valider au moyen d'expériences en laboratoire reproduisant le système chromatographique. Puis dans une deuxième étape, il faudra effectuer ces mêmes expériences avec les systèmes d'échantillonnage préparatoires réels de l'expérience pour montrer leur efficacité dans le cas du fonctionnement réel. Il sera nécessaire de coupler un four "haute température" et un four de dérivatisation avec le système de laboratoire, puis avec la copie de l'instrument au sol. Ce travail s'effectuera donc en collaboration étroite avec le MAPE de Lindau. Outre la validation des résultats obtenus en laboratoire, ce travail permettra également de :

- simuler le comportement réel de l'échantillon cométaire lors de son réchauffement par pallier au cours de la pyrolyse ou lors de sa dérivatisation. Ce comportement définira la nature et le nombre d'espèces chimiques produites par les différents procédés d'échantillonnage.
- estimer la sensibilité réelle du système, notamment lors de l'analyse de composés dérivés pour lesquels nous avons vu la nécessité d'avoir une sensibilité plus élevée que pour les composés analysés directement par CPG.

Ces expériences pourront être menées avec les colonnes chromatographiques de vol, aucune influence des techniques préparatives (et plus particulièrement la dérivatisation) sur les qualités analytiques des colonnes n'ayant été observée.

Enfin, dans les deux cas, l'utilisation de la spectrométrie de masse couplée apparaît nécessaire pour procéder à l'identification du matériau cométaire auquel permettent d'accéder les techniques préparatoires, et dont nous ne connaissons pas la nature exacte. Ceci est d'autant plus important dans le cas de la dérivatisation que la spectrométrie de masse autorise l'identification des pics parasites générés par l'agent dérivant. Par conséquent, il sera important de pouvoir coupler le système chromatographique au spectromètre de masse afin d'évaluer les performances de ce couplage.

## VI.2. Préparation à l'interprétation des données in situ

### VI.2.1. Conditions d'analyse

#### VI.2.1.a. Conditions opératoires

Les conditions opératoires influencent de manière significative la rétention chromatographique des solutés, que ce soit le débit de gaz vecteur ou la température. C'est pourquoi il apparaît important de collecter des données pouvant permettre de déterminer l'influence de l'évolution des conditions opératoires sur l'analyse. Ces données de laboratoire permettront ainsi de pouvoir interpréter les mesures in situ en fonction des conditions opératoires réelles de l'instrument au moment de l'analyse.

Concernant le débit de gaz vecteur, les modifications de rétention provoquées par un changement de sa valeur à une température fixée ne compliquent pas la tâche d'interprétation des données. En effet, cette dernière s'effectue à l'aide du facteur de capacité ( $k'$ ) dont la valeur est indépendante du débit de gaz vecteur à une température donnée. La température devant être constante au cours de l'analyse in situ, la valeur de  $k'$  déterminée en laboratoire à la température opératoire in situ devrait suffire à identifier le composé élué. Les banques de données que nous collectons sont alors suffisantes pour le traitement des chromatogrammes de l'instrument de vol. La seule "difficulté" dans ce cas résidera dans la détermination du temps du composé non retenu par les colonnes, nécessaire au calcul du facteur de capacité. Cependant, l'utilisation des gaz de calibration du spectromètre de masse (gaz nobles) permettra la détermination de cette grandeur pour l'ensemble des colonnes.

En revanche, il est plus difficile d'identifier une espèce chimique à partir de sa rétention sans avoir effectué de mesure à cette température, compte tenu que la valeur de  $k'$  dépend de cette grandeur. **C'est pourquoi il faut prédire l'évolution de  $k'$  avec la température dans le cas où la température opératoire effective de l'expérience COSAC serait différente de celle initialement définie.** Pour cela, l'approche consistant à effectuer une mesure de la rétention pour un grand nombre de températures et pour l'ensemble des composés a été écartée car la plage de température étudiée est importante, et cela aboutirait à la génération d'un grand nombre de données expérimentales dont la plus grande partie ne servirait probablement pas. C'est pourquoi, le meilleur moyen d'estimer l'évolution de  $k'$  avec la température est de caractériser les propriétés thermodynamiques des phases stationnaires. En effet, comme nous l'avons vu précédemment,  $k'$  et la température sont liés par une fonction qui fait intervenir l'enthalpie d'échange du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile (3.4.). **La détermination de ces enthalpies, propres à chaque couple soluté/phase stationnaire, à partir de données expérimentales permet donc d'estimer la valeur de  $k'$  à n'importe quelle température.** C'est l'approche qui a été utilisée avec deux des cinq colonnes chromatographiques pour le moment. Le tableau VI.3. présente les enthalpies d'adsorption ou de dissolution des solutés analysés avec ces colonnes, l'une contenant une phase solide (Carbobond), l'autre, une phase liquide (MXT 1). Ces valeurs ont

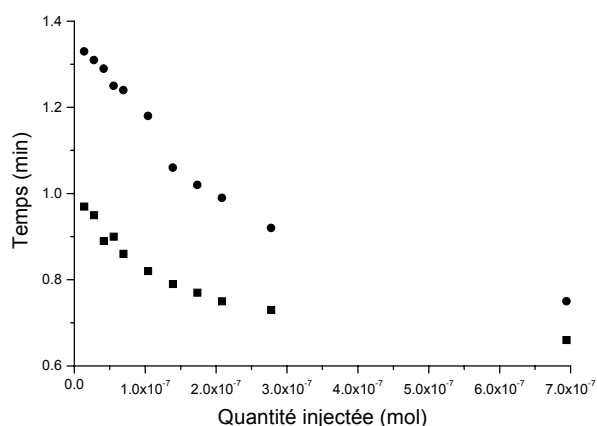
Composé	$\Delta H$ (kJ)	Composé	$\Delta H$ (kJ)
<u>MXT 1</u>			
Benzène	-26,05	o-Xylène	-37,32
Hydroxypropanone	-30,27	Cyclohexanone	-37,51
Trioxane	-30,35	Nonane	-40,34
Ethanolamine	-33,86	Propylbenzène	-40,30
Pyridine	-31,43	Benzonitrile	-41,87
Toluène	-34,11	Triméthylbenzène	-41,49
Pentanol	-35,59	Décane	-44,87
Octane	-36,89	p-Cymène	-43,58
Acétamide	-46,17*	Indène	-42,84
Ethylbenzène	-36,85	Ethylbenzoate	-50,31
p-Xylène	-35,17	Naphtalène	-47,48
<u>Carbobond</u>			
N <sub>2</sub>	-14,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-30,1
CO	-16,9	Xe	-29,3
CH <sub>4</sub>	-20,2	X <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-31,7
Kr	-20,2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-34,0
CO <sub>2</sub>	-26,0		

**Tableau VI.3. :** Enthalpies de dissolution de composés analysés avec la colonne MXT 1 et enthalpies d'adsorption des composés ciblés par la colonne Carbobond. Le coefficient de régression des pentes obtenues est supérieure à 0,99 (\* : sauf acétamide).

été obtenues à partir de points expérimentaux obtenus à des températures comprises entre 30°C et 90°C. Cette gamme de température recouvrant le domaine des températures opératoires de l'expérience COSAC (comprise entre 30°C et 60°C), les valeurs d'enthalpie déterminées doivent donc permettre de retrouver la valeur de  $k'$  des composés qui seront élués in situ avec une précision suffisante pour leur identification. Cette étude sera également étendue aux colonnes MXT 20 et 1701, ainsi qu'à l'analyse d'autres composés pour la colonne MXT 1. L'unique problème soulevé par cette méthode réside dans l'étude de la colonne MXT U. En effet, la chromatographie opérée avec cette colonne est de type non linéaire, ce qui n'autorise pas à déterminer avec précision les temps de rétention des espèces analysées, et par conséquent les enthalpies d'adsorption des solutés sur le polymère poreux. Par conséquent, il sera nécessaire d'utiliser un traitement plus spécifique à cette colonne, qui pour le moment se restreint à une étude systématique de la rétention des composés à plusieurs températures voisines de la température opératoire de l'expérience de vol.

#### VI.2.1.b. Surcharge de la phase stationnaire

Dans le chapitre V, nous avons vu que certaines colonnes chromatographiques sélectionnées pouvaient subir une surcharge à cause de la présence de solutés en quantités trop importantes dans l'échantillon. Par conséquent, en vue de l'interprétation des chromatogrammes obtenus avec l'expérience in situ, et plus particulièrement de l'identification des espèces chimiques éluées par les colonnes surchargées, il est nécessaire d'estimer l'influence de cette surcharge sur la rétention chromatographique. Ce travail expérimental a débuté avec l'étude des colonnes MXT U et MXT 1 (chapitres V.3.2. et V.4.3.) avec quelques solutés et il devrait s'étendre à l'ensemble des colonnes et un nombre de produits plus important.



**Figure VI.3 :** Evolution du temps de rétention du méthanol (●) et du méthyl formate (■) en fonction de la quantité injectée dans la colonne MXT U.

Conditions :  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$  et  $p_o=20\text{ kPa}$ .

Cependant la surcharge existant sur la colonne MXT U entraîne une modification significative de la rétention des composés (figure VI.3.) qui n'est pas observée avec la colonne à film liquide contenant le moins de phase stationnaire (c.à.d. MXT 1). Par conséquent, c'est à priori sur cette colonne que les efforts doivent être apportés en vue de l'interprétation des chromatogrammes. C'est pourquoi nous avons l'intention d'associer une approche théorique à l'approche expérimentale utilisée. Cette dernière permet de retrouver le profil des pics chromatographiques surchargés en fonction de la quantité de soluté injectée à partir de données expérimentales. Cet outil a déjà été en

partie développé (Jaulmes et al., 1984) et nécessite d'être adapté aux dimensions des colonnes capillaires utilisées dans l'expérience COSAC. L'association de l'approche expérimentale et de l'approche théorique devrait donc permettre de déterminer de manière plus certaine la nature des composés élués par les colonnes de l'expérience COSAC lorsqu'elles sont surchargées.

### VI.2.2. Recherche de molécules d'intérêt cométaire

Les composés que nous avons sélectionnés pour opérer la définition du système chromatographique de l'expérience COSAC sont les composés qui ont les chances les plus importantes de se trouver dans le noyau cométaire. Cependant, cela ne signifie nullement que d'autres espèces chimiques ne se trouvent pas dans le noyau cométaire. C'est l'une des

raisons pour lesquelles plusieurs équipes de recherche à travers le monde visent à reproduire la matière organique cométaire en laboratoire (voir (Cottin et al., 1999) pour une revue). Nous avons donc pris contact avec les équipes de l'IAS d'Orsay, de l'université de Leiden (P.B.) et du GSFC de Greenbelt afin de collaborer à la caractérisation chimique des échantillons qu'ils produisent en vue de la mise en évidence de nouvelles espèces chimiques potentiellement présentes dans le noyau cométaire. Ces équipes nous ont donc fourni des échantillons en vue d'effectuer leur analyse par CPG-SM et DC-CPG-SM et de tenter de déterminer leur composition.

#### VI.2.2.a. Mode opératoire

Les échantillons solides ont été dissous dans du méthanol sélectionné pour sa polarité. Ensuite, deux modes d'échantillonnage ont été utilisés : le premier avec lequel l'échantillon est injecté directement dans le chromatographe et le second avec lequel un traitement de dérivation par agent de silylation est appliqué à l'échantillon (chapitre III.3.2.b.).

Dans tous les cas, l'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide du CPG-SM Saturn II. 10  $\mu$ L de solution a été injectée en mode splitless de manière à augmenter la sensibilité de l'analyse au dépend de l'obtention d'une première partie de chromatogramme difficilement interprétable en raison de la présence d'une forte concentration de solvant. Ceci n'est cependant pas critique compte tenu que les composés réfractaires (ou leurs dérivés) sont à priori fortement retenus par les colonnes. Ils doivent donc être élués après la fin de la perturbation entraînée par le solvant.

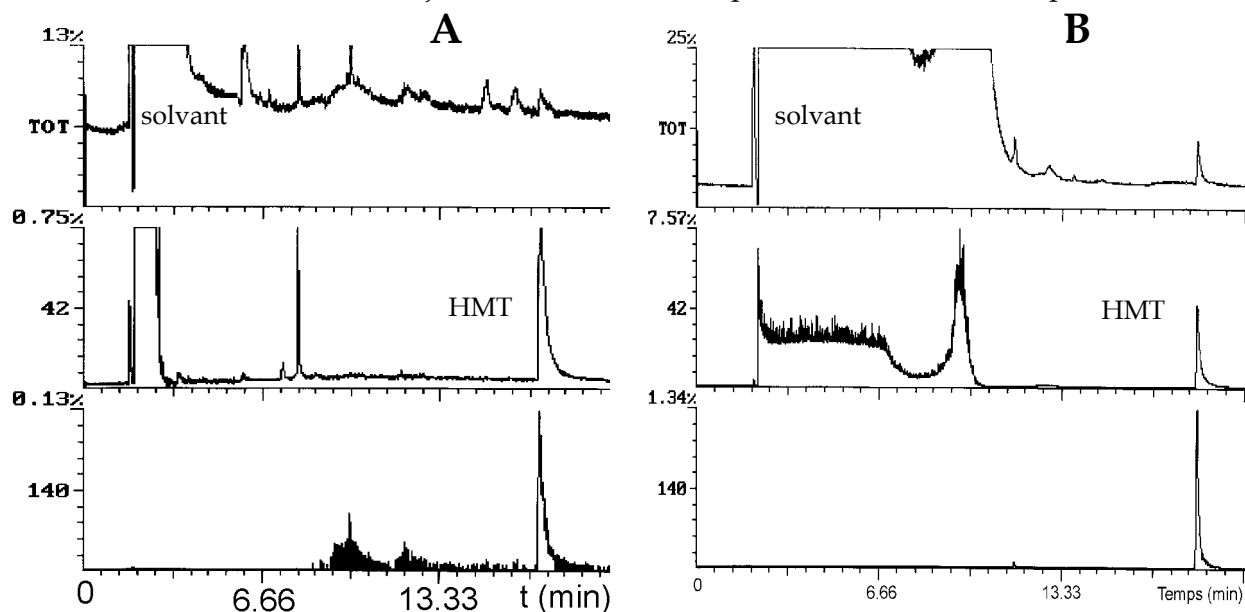
Les analyses ont nécessité l'utilisation de la programmation de température afin de limiter la durée de l'analyse et d'augmenter la sensibilité du système pour détecter des composés trace. Trois colonnes chromatographiques différentes ont été utilisées : une colonne CpSil 5 cb (L=15 m ; D.I.= 0,18 mm ;  $d_f$ =0,25  $\mu$ m) pour les échantillons de l'IAS, une colonne MXT 1 (30 m $\times$ 0,18 mm $\times$ 0,6  $\mu$ m) pour les échantillons de Leiden et une colonne MXT 1701 (30 m $\times$ 0,18 mm $\times$ 0,6  $\mu$ m) pour les échantillons du GSFC. Ces derniers n'ont pas du tout été dérivatisés alors que ceux de l'IAS l'ont tous été, et nous avons procédé par analyse directe et dérivation chimique pour les échantillons de Leiden.

#### VI.2.2.b. Résultats

Les chromatogrammes obtenus après injection des échantillons purs de Leiden et du GSFC ont une structure similaire. On observe le pic du solvant qui s'étend de manière importante en début de chromatogramme puis, une zone "normale" où la ligne de base retrouve son niveau de fond et où sont présents les pics chromatographiques. La plupart des pics observés ne sont pour la plupart dus qu'au bleeding (relargage de groupements silanes) de la phase stationnaire qui doit souffrir de la présence massive d'un solvant dans la colonne et de l'utilisation simultanée d'une programmation de température dont la croissance varie entre 10°C/min et 20°C/min. Parmi les rares pics non attribuables au bleeding de la colonne, le seul qui est parfaitement identifié est celui de l'hexaméthylènetétramine (HMT) que l'on a réussi à mettre en évidence dans les échantillons irradiés par UV et bombardés par des protons (figure VI.4.). Cette constatation a des conséquences importantes sur les mécanismes de la chimie des glaces dans le milieu interstellaire (Cottin et al., 2001). Pour les autres pics chromatographiques, aucune identification claire n'a pu être établie à partir des spectres de masse pour le moment, et des analyses de composés standards sont menées à cette fin.

Si on s'intéresse maintenant aux échantillons dérivatisés, ceux fournis par l'IAS d'Orsay (composition de la glace initiale= $\text{NH}_3/\text{CO}$ ) ont permis de mettre en évidence par CPG-SM des espèces complexes à l'aide de leur signature obtenue avec la spectrométrie de masse (Figure VI.5.). Ces composés sont plus facilement détectés en faisant appel aux courants liés à des masses spécifiques de molécules qu'au courant total. En utilisant ce dernier, on constate la présence de pics parasites qui trouvent leur origine dans les réactifs de dérivation, ou encore une fois dans le bleeding de la colonne. Parmi les espèces de

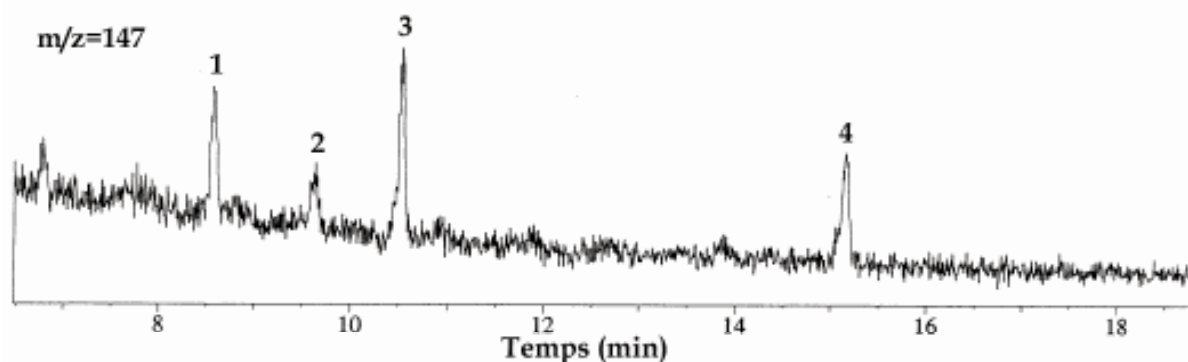
l'échantillon identifiées, le glycérol a déjà été mis en évidence dans une expérience de simulation similaire à celle qui a produit l'échantillon analysé (Agarwal et al., 1985). En revanche, les trois autres n'ont jamais été détectées ce qui tendrait à montrer la présence



**Figure VI.4.** : Chromatogrammes obtenus lors de l'analyse par CPG-MS directe d'analogues cométaires produits par irradiation UV (A) ou bombardement par protons (B) (mélange initial  $H_2O/CO/CO_2/NH_3/CH_4$ ). En haut, le courant total ionique, au centre, la contribution au chromatogramme pour  $m/z=42$  et en bas, la contribution au chromatogramme pour  $m/z=140$ .

d'espèces chimiques potentiellement cométaires et non encore recensées, dans l'échantillon analysé. Cependant, leur identification opérée par spectrométrie de masse doit être confirmée par l'analyse de composés standards pour s'en assurer. Comme dans le cas précédent, ce travail est actuellement en cours au laboratoire.

L'échantillon de l'équipe du Dr Schutte qui a été préparé par dérivatisation a également mis en évidence la présence d'espèces organiques. Leur identification n'a cependant pas pu être menée à bien en raison d'un fort signal de fond produit par la dégradation de la phase stationnaire (bleeding) qui empêche l'utilisation de banques de données de spectrométrie de masse. C'est pourquoi le Dr Schutte nous a fourni un autre échantillon qui sera analysé très prochainement.



**Figure VI.5.** : Chromatogramme obtenu à la masse spécifique 147 pour l'analyse d'analogues cométaires (composition initiale  $NH_3/CO$ ) dérivés par la méthode de silylation.

Conditions opératoires :  $T=120^{\circ}C \rightarrow 280^{\circ}C$  ( $3^{\circ}C/min$ ),  $p_i=119,5$  kPa,  $p_o \sim 0$  kPa.

Tentative d'identification : 1=Acide 2-hydroxybutanoïque, 2=Trihydroxybenzène, 3=Acide 4-hydroxybutanoïque et 4=Glycérol.

#### VI.2.2.c. Conclusion

L'analyse d'analogues de la matière réfractaire cométaire produits en laboratoire a permis de mettre en évidence de nouvelles espèces chimiques d'intérêt cométaire. Bien que ces analyses nécessitent confirmation, elles laissent entrevoir la possibilité d'identifier de nouvelles espèces chimiques qui pourraient se trouver dans le noyau cométaire. Ainsi, elles contribueraient à l'élargissement de la liste de composés recensés initialement pour le développement du sous système chromatographique de l'expérience COSAC.

L'autre enseignement qui peut être tiré de ces analyses est que la dérivation chimique est un outil nécessaire pour mettre en évidence ces nouvelles espèces chimiques. En effet, ces dernières sont pour la plupart peu volatiles ou très polaires, empêchant ainsi toute possibilité d'effectuer leur analyse par CPG-SM correctement.

Si l'identification de nouvelles espèces chimiques obtenues par les simulations expérimentales était confirmée, la poursuite de l'analyse d'analogues cométaires (issus de glaces de composition initiale variée) serait donc une voie à poursuivre dans le cadre du recensement des espèces chimiques du noyau cométaire et de la préparation à l'interprétation des mesures in situ. De plus, si l'identification de nouvelles espèces chimiques était confirmée, il faudrait évaluer la capacité du système chromatographique de l'expérience COSAC à les analyser dans les conditions in situ avec l'aide de la dérivation par le DMF-DMA (chapitre VI.1.2.).

### VI.2.3. Développement de méthodes statistiques d'aide à l'interprétation des chromatogrammes

En dépit des informations que nous possédons sur la probable composition cométaire, il est impossible de prévoir le nombre d'espèces chimiques présentes dans le noyau, ainsi que la part d'entre elles qui sera analysée simultanément avec une même colonne chromatographique (en raison de la sensibilité du sous système chromatographique, de la stratégie de mesure...). Par conséquent, la possibilité qu'un grand nombre de composés soient élués en même temps avec la même colonne chromatographique existe. Celle-ci serait d'ailleurs renforcée si le couplage entre les systèmes de pyrolyse et de CPG devenait effectif pour certaines analyses. Dans ce cas, et en l'absence de couplage avec la spectrométrie de masse, le degré de complexité du chromatogramme pourrait devenir trop importante pour que l'on puisse dénombrer correctement et tenter d'identifier l'ensemble des composés élués. En conséquence, il faut développer des outils permettant de nous fournir des informations sur les chromatogrammes complexes. C'est la raison qui nous a amené à collaborer avec l'équipe du Pr F. Dondi (Université de Ferrara, It.) qui développe depuis une dizaine d'années une approche chimiométrique répondant à cette attente, en collaboration avec le Dr A. Fellingner (Université de Veszprem, Hon.).

#### VI.2.3.a. Principe

##### ★ Intérêt

Une approche chimiométrique repose sur des attributs observables du chromatogramme qui peuvent être directement mesurés. A partir de ces attributs sont développés des modèles statistiques pour décrire le chromatogramme comme un ensemble statistique (Pietrogrande et al., 1995). A l'aide d'outils mathématiques, les propriétés moyennes du modèle peuvent être statistiquement estimées, c.à.d. tous les attributs intrinsèques inhérents au type de mélange et au système de séparation, permettant ainsi une description détaillée du chromatogramme complexe (Dondi et al., 1998 ; Pietrogrande et al., 2001a). Les paramètres les plus intéressants à déterminer dans le cas de chromatogrammes complexes sont :

- le nombre de composés présents dans le mélange analysé. En effet, il est aisé de dénombrer visuellement le nombre de pics chromatographiques présents dans le



chromatogramme, mais les coélutions de plusieurs composés peuvent empêcher le bon dénombrement de toutes les espèces du mélange.

- l'efficacité de la séparation opérée par le système, représentée par la largeur des pics chromatographiques. Dans le cas d'un chromatogramme expérimental complexe, la détermination de ce paramètre est difficile compte tenu des recouvrements entre les pics chromatographiques. L'approche chimiométrique permet de déterminer la valeur moyenne de la largeur des pics du chromatogramme. Ce paramètre est intéressant à déterminer pour détecter la présence de la traînée de pics ou d'une surcharge de la colonne chromatographique. Il permet également de déterminer les conditions optimales de programmation de température afin d'obtenir une largeur de pic constante expérimentalement (Dondi et al., 1997 ; Fellingner et al., 1990 ; Pietrogrande et al., 1996).
- la présence de structures ordonnées dans l'agencement des pics du chromatogramme. Ces structures sont effectivement liées aux propriétés intrinsèques des composés analysés, et traduisent souvent la présence de composés appartenant à la même famille chimique et dont la nature diffère par l'agencement des atomes (isomères) ou par le nombre d'atomes (fonctions, longueur de chaîne carbonée...) (Dondi et al., 1993 ; Pietrogrande et al., 1994).

#### ★ Modèles utilisés

Parmi les différentes méthodes mathématiques qui traitent de ce problème, l'équipe de l'université de Ferrara, associée au Pr A. Fellingner, a proposé d'utiliser l'approche par traitement de Fourier. L'objet de cette partie n'étant pas de décrire précisément l'aspect théorique de ce procédé, le lecteur est invité à se référer à (Dondi et al., 1997) et (Tellini, 2001) pour plus de détails. Il peut néanmoins être précisé que cette méthode s'appuie sur l'étude de la fonction d'autocovariance des chromatogrammes expérimentaux, exprimée en fonction des paramètres chromatographiques. Cette fonction représente la corrélation à court et long terme entre les pics observés sur le chromatogramme. Une fois déterminée, une méthode graphique basée sur l'interprétation de la forme des fonctions d'autocovariance et d'autocorrélation (qui est la fonction d'autocovariance dont les valeurs sont normalisées par rapport aux valeurs mesurées à  $t=0$  s) permet d'estimer :

- le nombre de composés contenus dans le chromatogramme (valeur de la fonction d'autocovariance à  $t=0$  s).
- l'efficacité de la séparation.
- la présence de structures ordonnées entre les pics chromatographiques (figures VI.6.).

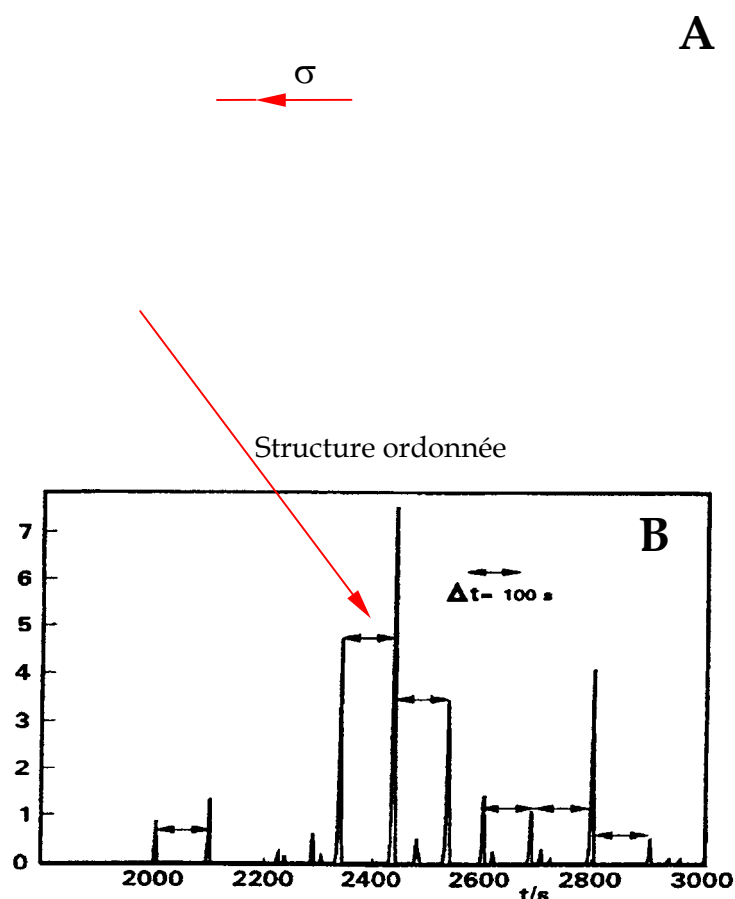
Cette méthode a déjà été utilisée avec succès pour l'étude de mélanges de pesticides chlorés (Pietrogrande et al., 1998) ainsi que dans le cadre de l'analyse en laboratoire d'aérosols analogues à ceux de l'atmosphère de Titan (Pietrogrande et al., In press). L'efficacité et la validité de cette méthode expliquent pourquoi elle a été sélectionnée pour le traitement de chromatogrammes potentiellement complexes que pourrait enregistrer l'expérience COSAC.

#### VI.2.3.b. Application aux analyses in situ

Le modèle par analyse de Fourier a été développé initialement pour des chromatogrammes dans lesquels les pics ont la même largeur, c'est à dire pour des conditions opératoires de programmation de température, permettant de simplifier les calculs théoriques et répondant aux conditions opératoires les plus communément rencontrées en chromatographie. Les applications de laboratoire qui ont servi à le valider ont donc également employé une programmation de température optimisée (gradient de température  $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Cependant, les conditions opératoires des chromatographes spatiaux impliquent pour le moment une analyse isotherme, dans laquelle le profil d'un pic s'élargit avec le temps de rétention. Par conséquent, il était nécessaire d'adapter le modèle statistique aux conditions d'analyse spatiale.

La théorie générale développée il y a une dizaine d'années (Fellingner et al., 1991) a donc été reprise pour être adaptée et appliquée à des chromatogrammes obtenus dans des conditions isothermes à partir de mélanges de composés standards. Par la suite, elle a été

testée sur un chromatogramme résultant de l'injection d'un mélange de 32 composés dans une colonne de type MXT 1. Les résultats obtenus à l'aide de l'analyse de Fourier pour différentes conditions de température sont reportés dans le tableau VI.4.. On constate que les résultats obtenus par l'approche chimiométrique sont proches de ceux obtenus expérimentalement ( $\sigma$ ) et que le nombre de composés déduit inclut dans son intervalle de



**Figure VI.6. :** Fonction d'autocorrélation (A) du chromatogramme (B) et informations déduites sur le chromatogramme complexe ( $\sigma$  représente la valeur moyenne de la largeur des pics du chromatographe). (Adapté de (Pietrogrande et al., 1994)).

confiance le nombre de composés réellement injectés. De plus, la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs déduites par analyse de Fourier n'évolue pas lorsqu'on passe d'une programmation de température à une analyse isotherme. Par conséquent, cette première application laisse apparaître que le modèle s'adapte correctement aux conditions de température isotherme et qu'il devrait pouvoir nous apporter des informations précieuses dans le cas de chromatogrammes complexes.

Néanmoins, le développement du traitement statistique est loin d'être achevé. En effet, ce qui a été montré dans le cas du premier chromatogramme étudié n'a pas pu être réédité avec un mélange plus complexe (60 composés) pour lequel on ne retrouve pas des valeurs proches des valeurs réelles. De plus, lorsqu'on réduit le débit de gaz vecteur dans la colonne à des valeurs faibles, l'écart entre les valeurs réelles et celles déduites du modèle augmente de manière significative. Enfin, la méthode de l'analyse de Fourier adaptée à l'isotherme ne permet pas de retrouver de structure dans les chromatogrammes en l'état. Il semble que le principal problème qui provoque cette différentiation provient de la distribution des pics dans le chromatogramme. Certaines distributions sont traitées correctement par le modèle statistique alors que d'autres non. Il est donc nécessaire

Rampe de T* (°C/min)	$\sigma_{\text{Fourier min}}$ (sec)	$\sigma_{\text{Fourier max}}$ (sec)	$\sigma_{\text{exp min}}$ (sec)	$\sigma_{\text{exp max}}$ (sec)	Nb de composés estimés
0	1,9	19,6	2,2	18,7	29±5
2	1,0	6,6	1,0	5,4	34±6
8	1,2	5,4	1,0	4,5	31±6

\*:  $T_{\text{init}}=30^{\circ}\text{C}$  ; débit initiale=61,7 mL/min.

**Tableau VI.4.** : Données déduites d'après le traitement par analyse de Fourier d'un chromatogramme obtenu pour un mélange de 32 composés, comparées aux mesures expérimentales. (D'après (Pietrogrande et al., 2001b)).

d'évaluer les paramètres qui influencent ces résultats afin de pouvoir corriger le traitement. De plus, la large distribution des largeurs de pic semble également être un handicap au bon fonctionnement du traitement. Il est donc nécessaire de pallier le problème que soulève l'isotherme dans ce cas. C'est pourquoi ce travail d'optimisation du traitement statistique doit être poursuivi afin qu'il réponde au mieux aux conditions d'analyse réelles.

### VI.3. Conclusion

Afin d'évaluer les performances de l'ensemble de l'expérience COSAC et de préparer la stratégie de mesure, c.à.d. la manière dont vont être employés les différents systèmes analytiques, le couplage du système chromatographique avec les techniques d'échantillonnage préparatoires a été opérée. Ces couplages ont montré leur potentiel à permettre la détection d'espèces chimiques qui peuvent se trouver dans le noyau cométaire et qui ne peuvent être analysées par CPG directe. Par conséquent, ils présentent un grand intérêt tant du point de vue de la détection de molécules organiques (amides, amines, acides aminés) que pour la caractérisation de la composante réfractaire complexe du noyau (polymères). Néanmoins, nous avons souligné la nécessité d'effectuer des études sur un instrument simulant parfaitement le fonctionnement de l'expérience COSAC en vol afin de confirmer ces observations.

De plus, bien que le rapatriement des données in situ de l'expérience COSAC soit loin d'être d'actualité, la bonne interprétation des futures données nécessite d'ores et déjà de préparer le décodage des chromatogrammes. A cette fin, un travail portant à la fois sur des approches expérimentales et théoriques a été initié et devrait être poursuivi dans les années à venir. Ce travail nous permet de :

- estimer la rétention des composés en fonction des conditions opératoires, compte tenu que ces dernières peuvent être modifiées avec le temps.
- trouver de nouvelles espèces chimiques qui pourraient être présentes dans le noyau cométaire par l'analyse d'analogues cométaires.
- développer un outil d'analyse statistique permettant de retrouver des informations capitales à l'interprétation de chromatogrammes complexes.

On peut souligner que d'autres outils devraient être utilisés dans les années à venir telle que la méthode Quantitative Structure Retention Relationships (QSRR) qui pourrait permettre d'estimer la rétention d'un composé non étudié expérimentalement à partir de sa structure moléculaire et de ses propriétés physico chimiques.

Ce travail est d'autant plus important qu'il pourra être utilisé dans le cadre de l'interprétation d'autres données chromatographiques in situ telles que celles de l'expérience GC-MS de la sonde Huygens et des possibles futures missions martiennes.

## Références relatives au chapitre VI

- Agarwal, V. K., Schutte, W., Greenberg, J. M., Ferris, J. P., Briggs, R., Connor, S., Bult, C. P. E. M. V. d. et Baas, F. (1985), Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O, *Origins of Life* **16**, 21-40.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C. et Raulin, F. (1999), Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations., *Planetary and Space Science* **47**, 1141-1162.
- Cottin, H., Szopa, C. et Moore, M. H. (2001), Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs, *The Astrophysical Journal* **561**.
- Dondi, F., Bassi, A., Cavazzini, A. et Pietrogrande, M. C. (1998), A quantitative theory of the statistical degree of peak overlapping in chromatography, *Analytical Chemistry* **70**, 766-773.
- Dondi, F., Betti, A., Pasti, L. et Pietrogrande, M. C. (1993), Fourier analysis of multicomponent chromatograms. Application to experimental chromatograms., *Analytical Chemistry* **65**, 2209-2222.
- Dondi, F., Pietrogrande, M. C. et Felinger, A. (1997), Decoding complex multicomponent chromatograms by Fourier analysis, *Chromatographia* **45**, 435-440.
- Fellinger, A., Pasti, L. et Dondi, F. (1990), Fourier analysis of multicomponent chromatograms. Theory and models., *Analytical Chemistry* **62**, 1846-1853.
- Fellinger, A., Pasti, L. et Dondi, F. (1991), Fourier analysis of multicomponent chromatograms. Theory of nonconstant peak width models., *Analytical Chemistry* **63**, 2627-2633.
- Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C., Gaspar, M. et Guiochon, G. (1984), Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 2. Determination of the curvature of isotherms at zero surface coverage on graphitized carbon black, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5385-5391.
- Matthews, C. N. et Ludicky, R. (1992), Hydrogen cyanide polymers on comets, *Advances in Space Research* **12**, 21-32.
- Meierhenrich, U., Thiemann, W. H.-P. et Rosenbauer, H. (2001), Pyrolytic methylation assisted enantioseparation of chiral hydroxycarboxylic acids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **60**, 13-26.
- Pietrogrande, M. C., Coll, P., Sternberg, R., Szopa, C., Navarro-Gonzales, R., Vidal-Madjar, C. et Dondi, F. , EGS 2001, Nice (Fr), 03/2001 2001a.
- Pietrogrande, M. C., Coll, P., Sternberg, R., Szopa, C., Navarro-Gonzalez, R., Vidal-Madjar, C. et Dondi, F. (In press), Analysis of complex mixtures recovered from space missions. Statistical approach to the study of Titan atmosphere analogues (tholins), *Journal of Chromatography A* .
- Pietrogrande, M. C., Dondi, F., Felinger, A. et Davis, J. M. (1995), Statistical study of peak overlapping in multicomponent chromatograms: importance of the retention pattern, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **28**, 239-258.
- Pietrogrande, M. C., Dondi, F. et Felinger, A. (1996), HRGC separation performance evaluation by a simplified Fourier analysis approach, *Journal of High Resolution Chromatography* **19**, 327-332.
- Pietrogrande, M. C., Ghedini, D., Velada, G. et Dondi, F. (1998), Statistical method to evaluate clean-up procedures in polychlorinated biphenyl analysis, *The Analyst* **123**, 1199-1204.
- Pietrogrande, M. C., Pasti, L., Dondi, F., Rodriguez, M. H. B. et Diaz, M. A. C. (1994), PCB separation by HRGC-MS. Fourier analysis for characterizing aroclor chromatograms., *Journal of High Resolution Chromatography* **17**, 839-850.
- Pietrogrande, M. C., Tellini, I., Felinger, A. et Dondi, F. , Balaton Symposium'01 on High-performance methods, Siofok (Hun.) 2001b.
- Salles, M. (2001), Séparation chirale des acides aminés par dérivation chimique couplée à la chromatographie en phase gazeuse : application à l'analyse in situ d'environnements extraterrestres, Rapport de DEA, Créteil.
- Tellini, I. (2001), GC nell'analisi dpaziale: decodifica di cromatogrammi complessi mediante analisi di Fourier, Rapport de DEA, Ferrara (It.)..

## Conclusions générales et perspectives

En tant qu'objets les plus primitifs du système solaire, les comètes apportent des informations originales pour notre compréhension de ce système et des origines de la vie. Dans ce cadre, la principale source d'informations provient de la détermination de leur composition chimique, et plus particulièrement moléculaire. La qualité et la précision de cette détermination seront enrichies si des analyses in situ, seules à mêmes d'apporter des informations issues de matériau cométaire non altéré, sont effectuées. Parmi les techniques aujourd'hui développées, la chromatographie en phase gazeuse apparaît comme la technique analytique la plus adaptée à opérer cette analyse. Ceci a motivé la mise en place de l'expérience spatiale COSAC incluant un chromatographe en phase gazeuse au développement duquel les travaux présentés dans cette thèse sont dédiés.

Le principal problème lié à l'étude des comètes reste notre méconnaissance de leur structure et de leur composition. La difficulté réside donc dans la mise au point et l'optimisation d'un instrument fin, sans pouvoir accéder au milieu que l'on souhaite étudier et qui est mal connu dans le cas des comètes. En parallèle, les missions spatiales sont rares, demandant des années de préparation avec un cahier des charges stricts. Ces diverses contraintes m'ont donc amenées à **mettre en place une méthodologie très stricte pour concevoir l'instrument, seule garantie de la qualité de ses futures analyses.**

La première phase de cette conception a été **le développement de la partie séparative de l'outil d'analyse** autonome in situ qu'est **le chromatographe en phase gazeuse de l'expérience COSAC**. Pour cela, j'ai élaboré un protocole rigoureux de sélection de ses composants :

- recensement exhaustif des composés chimiques potentiellement présents dans le noyau cométaire (des gaz rares jusqu'au espèces chimiques complexes (HAPs)).
- évaluation et comparaison systématique des performances des phases stationnaires (efficacité, sélectivité) en fonction des contraintes spatiales (dont la présence d'eau dans l'échantillon, des températures entre 30 et 60°C)
- choix des colonnes chromatographiques les plus adaptées à la séparation des composés ciblés dans les conditions d'analyse in situ.

Par ce travail, j'ai pu montré **que cinq colonnes chromatographiques connectées en parallèle et contenant cinq phases stationnaires différentes formaient une combinaison minimale** pour une séparation efficace des espèces ciblées. A partir de cette sélection, j'ai ensuite mis en place une méthodologie d'optimisation de ces colonnes en prenant en compte les contraintes liées à leurs caractéristiques (longueur, diamètre interne et épaisseur de film) et à l'instrument lui-même (durée de l'analyse, consommation énergétique de gaz vecteur).

Les résultats que j'ai obtenus en laboratoire devant être en adéquation avec le milieu à étudier, j'ai donc appliqué un protocole expérimental pour évaluer la robustesse du système vis à vis des contraintes auxquelles il sera soumis durant le voyage de la sonde (vibrations et chocs, radiations, vide spatial, variations thermiques). Plusieurs résultats ont été obtenus et j'ai pu montré que :

- ces contraintes n'ont aucune influence sur les propriétés mécaniques et analytiques des colonnes sélectionnées.
- la présence d'eau en quantité importante dans l'échantillon n'influençait la rétention des composés de l'échantillon

Finalement, la dernière phase de validation a consisté à quantifier l'influence des conditions opératoires réelles sur l'analyse (température et pression réduite). A cette fin, j'ai reproduit en laboratoire le système chromatographique de l'expérience COSAC et les conditions opératoires telles qu'elles seront rencontrées à la surface de la comète (température, pression externe). Par comparaison entre les mesures en laboratoire et celles reproduisant le milieu cométaire, j'ai montré que **l'action de la pression de sortie sur la qualité de l'analyse (degré de séparation) n'était pas significative, mais qu'elle provoquait en revanche la réduction de la rétention des composés analysés**. Ce résultat permet de valider les études effectuées à pression atmosphérique terrestre, mais aussi de mettre en évidence la réduction significative de la durée de l'analyse dans les conditions in situ. Cet effet permettra au système d'analyser plus de composés lors de l'analyse in situ que ce qu'il est possible en laboratoire dans le temps imparti pour la mission.

Enfin, **cette étude a permis quantifier la pression en tête de colonne la plus adaptée au bon fonctionnement de l'ensemble des colonnes chromatographiques (150 kPa), ainsi que de montrer la capacité du système proposé à analyser 75% des composés initialement ciblés dans les conditions de température les moins favorables (c.à.d. 30°C) mais vraisemblablement les plus utilisées**. Ces composés incluent les gaz permanents et la plupart des espèces organiques depuis les espèces volatiles jusqu'aux HAPs.

Quantitativement, j'ai montré que l'utilisation de pressions réduites en sortie de colonne n'affectait pas la sensibilité du système. La quantité minimale détectable ayant été évaluée entre  $10^{-11}$  mol et  $10^{-12}$  mol (donc un rapport de volume de 1 ppm dans le cas où l'ensemble de la boucle d'injection est remplie), **le système a une sensibilité 1000 fois plus importante que celle des observations des espèces dans la coma**. De plus, la quantification de toute espèce détectée par le système sera possible sachant que le domaine de linéarité des détecteurs s'étend au delà de la quantité maximum de composé qui pourra être injectée dans une seule colonne chromatographique.

Après la caractérisation complète du système, **j'ai débuté un travail d'évaluation de la cohérence de l'ensemble des parties analytiques de l'expérience COSAC et de leur complémentarité vis à vis du système chromatographique**. A l'aide d'une approche couplant l'expérimentation et théorie, j'ai montré que l'utilisation de la pyrolyse et de la dérivation chimique couplées au chromatographe que j'ai développé devrait permettre d'atteindre une partie des composés que le système ne peut analyser directement, tels que les acides aminés, ainsi qu'une partie de la matière réfractaire cométaire existant sous forme de polymères.

J'ai aussi privilégié cette approche couplée dans le cadre de l'interprétation des futures données collectées par l'expérience. Ce travail se concrétise par la recherche de nouvelles espèces réfractaires qui pourraient faire partie des espèces cométaires. Dans ce même cadre, **j'ai également débuté le développement d'outils permettant de décoder les futurs chromatogrammes** :

- par la quantification de l'influence de la température sur la rétention des composés (thermodynamique d'échange du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile). Ce dernier point devrait permettre leur identification indépendamment de la température de mesure.
- en initiant un travail en collaboration avec l'équipe du Pr Dondi, de l'université de Ferrara, afin d'extraire des informations à même de permettre l'interprétation des chromatogrammes complexes, comme le nombre de composés inclus dans les chromatogrammes et l'efficacité moyenne de l'analyse.

En conclusion, ce travail m'a permis de mettre en place une méthodologie complexe pour le développement instrumental d'une expérience spatiale et de l'appliquer dans le cadre d'une expérience ambitieuse incluse dans la mission Rosetta. En vue de la caractérisation de composés présents dans un noyau cométaire, j'ai ainsi défini l'instrument optimum et toutes ses caractéristiques. Le protocole de validation que j'ai mis en place m'a permis de définir précisément les capacités et les limitations de l'instrument dans les conditions réelles d'utilisation. Par la même, ce protocole a permis d'apporter des résultats utilisables pour les prochaines expériences spatiales basées sur des techniques de chromatographie en phase gazeuse.

D'ici à l'arrivée sur la comète en 2013, des études restent néanmoins à mener à bien :

- poursuivre les études menées sur le couplage des techniques d'échantillonnage préparatoires afin de définir précisément le type d'informations qu'elles pourraient permettre d'acquérir. Cette étape est d'autant plus importante qu'elle influe directement sur le mode de fonctionnement de l'expérience COSAC elle-même.
- continuer la constitution de banques de données expérimentales qui permettront d'interpréter les futures données. Ceci inclut la détermination de la rétention des composés dans les conditions opératoires de l'expérience, mais également, de grandeurs ( $\Delta H$  par exemple) permettant l'identification de ces composés dans n'importe quelles conditions opératoires.
- développer des outils d'interprétation des chromatogrammes complexes afin d'en extraire la quantité maximale d'informations, mais également mettre en œuvre d'autres outils permettant de prédire la rétention de composés que nous n'avons pas étudié en laboratoire (méthode Quantitative Structure Retention Relationships par exemple).
- comparer les données obtenues sur le système de laboratoire et le système réel de COSAC afin de pouvoir transposer l'ensemble des études que j'ai mené au système réel.

Au delà de l'expérience COSAC, les travaux que j'ai menés pourront trouver une extension vers des missions spatiales actuelles ou à venir qui comprennent :

- la mission Cassini-Huygens en route pour Titan (arrivée en 2005) qui embarque une expérience CPG-SM dont une partie a été développée au LISA. Dans le cas de cette mission, l'ensemble des outils d'interprétation développés pour l'expérience COSAC pourront être utilisés à l'expérience CPG-SM sous réserve de créer une banque de données expérimentales.
- l'expérience SAMpling Mars qui n'est pour le moment qu'un projet, et qui serait dédiée à l'analyse de la matière organique et minérale du sol martien. En fonction des contraintes instrumentales, tout ou partie du protocole que j'ai établi pour opérer la sélection des colonnes pourra être utilisé en tenant compte des évolutions technologiques de la CPG à l'époque du développement de cette expérience.
- la mission Discovery qui est également à l'état de projet pour le moment, mais dont l'objectif serait d'étudier une comète de la comète Wirtanen. Dans ce cas, une expérience GC-MS pourrait être employée, ce qui permettrait de pouvoir comparer directement les mesures in situ de comètes différentes avec deux instruments semblables, apportant ainsi de nouvelles informations précieuses sur la nature de ces petits corps du système solaire.

# Annexe 1

## Données complémentaires sur la mission Rosetta

### I. Plan de vol de la mission Rosetta

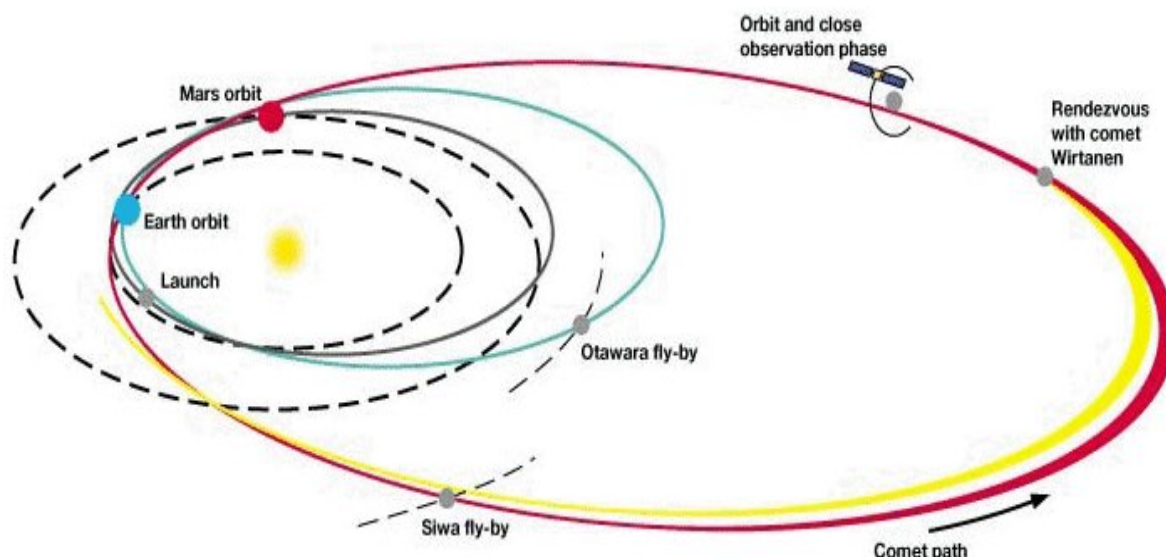


Figure 1 : Plan de vol de la mission Rosetta.

Le plan de vol de la mission Rosetta est montré sur la figure 1 et les dates clé sont reportées dans le tableau 1. On peut noter les accélérations gravitationnelles multiples nécessaires à l'acquisition d'une vitesse suffisante et d'une trajectoire permettant l'interception de la comète P/Wirtanen. De plus, on constate que l'étude de la comète s'effectuera pendant plus d'une année, depuis le rendez-vous de la sonde avec la comète jusqu'à l'atteinte du périhélie de cette dernière.

Principaux événements	Date nominale
Lancement	12 Janvier 2003
Assistance gravitationnelle (AG) de Mars	26 Août 2005
Première AG de la Terre	21 Novembre 2005
Survol d'Otawara	11 Juillet 2006
Deuxième AG de la Terre	28 Novembre 2007
Survol de Siwa	24 Juillet 2008
Manoeuvre de rendez-vous	29 Novembre 2011
Atteinte du périhélie (fin de la mission)	10 Juillet 2013

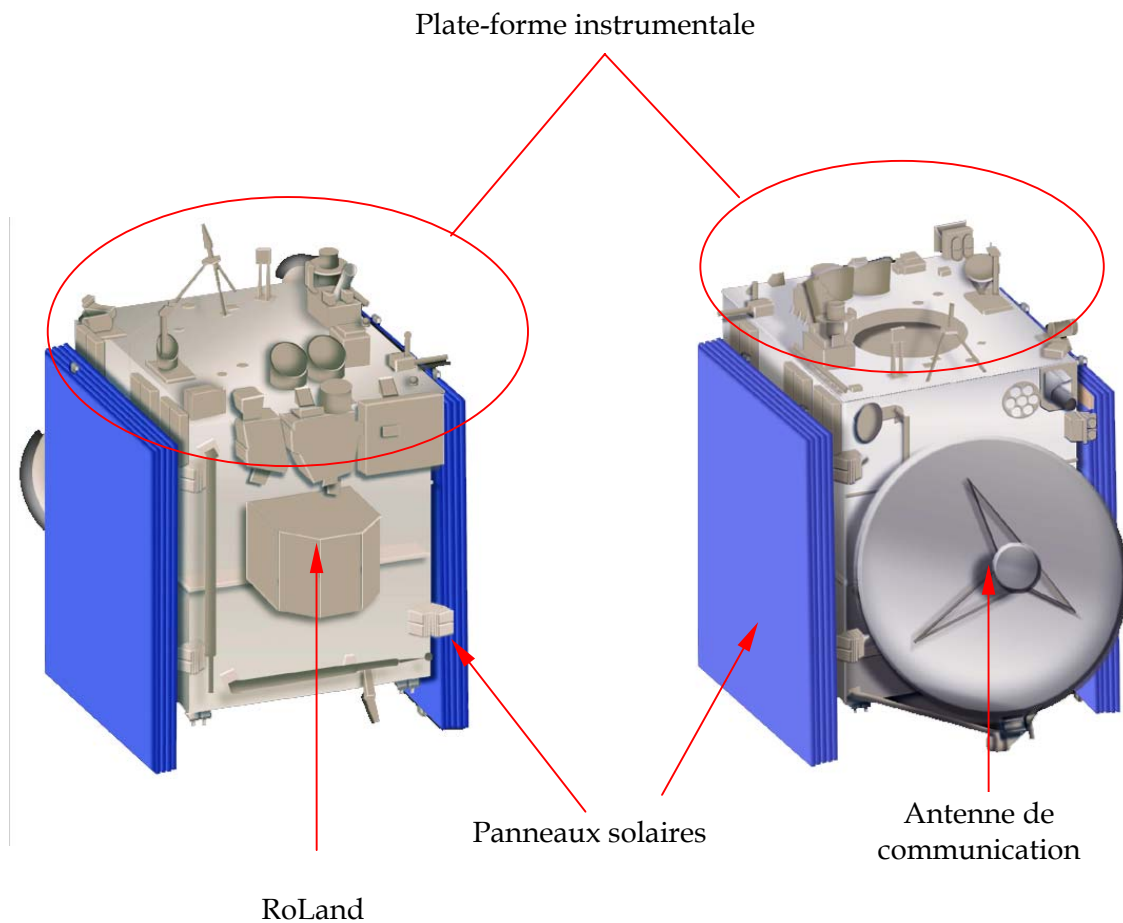
Tableau 1 : Chronologie des événements majeurs de la mission.

### II. Le vaisseau Rosetta

La sonde Rosetta est composée de deux parties distinctes : l'orbiteur et le module de surface (figure 2). L'orbiteur constitue la partie principale de la sonde, et il transportera le module de surface jusqu'à la comète P/Wirtanen. Il est constitué d'une partie centrale en forme de boîte (2,8 m x 2,1 m x 2,0 m) sur laquelle seront disposés l'instrumentation scientifique destinée à l'étude de l'environnement cométaire et les propriétés physiques du noyau. Il contiendra le carburant nécessaire à la propulsion du vaisseau. La masse de l'ensemble de l'orbiteur avec son carburant sera de 2900 kg, le carburant représentant plus de 50% de la masse de l'ensemble. Deux panneaux solaires d'une surface de 32 m<sup>2</sup> seront fixés



de part et d'autre de l'orbiteur afin de fournir de l'énergie à l'ensemble des parties du vaisseau, en plus des batteries embarquées. Une antenne de 2,2 m de diamètre servira à la communication entre le vaisseau et le centre de contrôle.

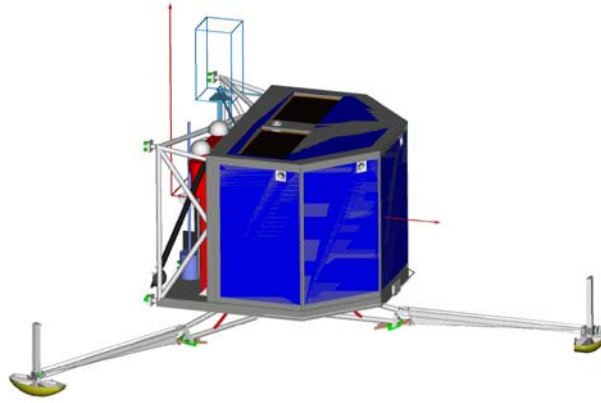


*Figure 2 : Représentation de la sonde Rosetta dans sa configuration de lancement (source : <http://sci.esa.int/>).*

### III. Le module de surface

Le module de surface RoLand est représenté sur la figure 3. Il est constitué d'un module qui contiendra l'instrumentation scientifique ainsi que les batteries et les systèmes de contrôle du module. Ce module sera recouvert de piles photovoltaïques qui serviront à fournir une énergie complémentaire à celle des batteries, mais une fois le module posé, cette énergie devrait être faible compte tenu de la présence de la coma qui masquera le rayonnement solaire.

Afin de pouvoir se poser sur n'importe quelle forme de surface, le module est équipé d'un train d'atterrissage composé de trois bras. A l'extrémité de ces bras seront présents des systèmes d'ancrage qui empêcheront la sonde de se détacher du noyau cométaire, celui-ci ne produisant pas une gravité suffisante pour retenir RoLand. De la même manière, l'expérience MUPUS (qui est un pénétrateur lancé depuis le module lors de l'approche de la surface) permettra de constituer un point d'ancrage central pour le module. Enfin, ce dernier est également équipé d'un système de "propulsion" par jet de gaz dirigé vers le haut, qui devrait permettre la descente de RoLand vers la surface, toujours en raison de la faible gravité de la comète.



*Figure 3 : Représentation de RoLand en image de synthèse.*

## Annexe 2

### Compléments sur la théorie chromatographique

#### I. Grandeurs thermodynamiques

En plus des temps de rétention, les chromatographistes ont introduit des grandeurs appelés volumes de rétention qui permettent de lier directement la rétention chromatographique aux volumes de phase stationnaire et de phase mobile. C'est pourquoi on utilise également le volume de rétention qui correspond au volume de gaz qui a été utilisé pour éluer le composé. Celui-ci s'écrit :

$$V_R = V_G + KV_L = t_R F_C \quad (1)$$

$F_C$  étant le débit volumique de gaz vecteur. Comme pour le temps de rétention, on peut définir un volume « mort »  $V_M$  et un volume réduit  $V'_M$ . Cependant, ces grandeurs sont peu usitées compte tenu de la plus grande difficulté à les déterminer, comparativement aux temps de rétention. Elles permettent néanmoins de mettre en évidence la perte de charge à l'intérieur de la colonne qui induit une décompression du gaz, et par conséquent une augmentation de sa vitesse entre l'entrée et la sortie de colonne. Comme pour un gaz parfait, le débit massique est conservé tout le long de la colonne, on a donc d'après la loi de Darcy généralisée ((Guiochon et Guillemin, 1988)) la relation suivante :

$$p_i u_i = p_o u_o = \bar{p} \bar{u} \quad (2)$$

avec  $p_i$  et  $p_o$  respectivement les pressions en entrée et sortie de colonne, et  $\bar{p}$  la pression moyenne, les mêmes notations étant utilisées pour désigner les vitesses de gaz vecteur. Afin de mettre en évidence les effets qui ne proviennent que de la colonne, il est donc nécessaire de tenir compte de cette compressibilité. C'est pourquoi James et Martin ((James et Martin, 1952)) ont introduit un coefficient de compressibilité ( $j$ ) :

$$j = \frac{3}{2} \frac{P^2 - 1}{P^3 - 1} \text{ avec } P = \frac{p_i}{p_o}.$$

On utilise alors le volume de rétention absolu :

$$V_N = j V'_R = j t'_R F_C \quad (3)$$

Cependant, c'est le volume de rétention spécifique qui est le plus utilisé :

$$V_g = \frac{V_N}{m_i} \frac{T}{273} \frac{p_0}{p_n} \quad (4)$$

avec  $T$  la température de la colonne,  $m_i$  la masse de phase stationnaire et  $p_n$  la pression standard. Pour des phases stationnaires solides, on rapporte plutôt  $V_N$  à la surface spécifique de l'adsorbant et non à la masse de l'adsorbant. Ce terme est plus facilement utilisé car il ne dépend que de la température et du couple soluté/phase stationnaire comme  $k'$ .

#### II. Caractérisation du pouvoir de séparation

Grâce aux grandeurs permettant de quantifier le pouvoir de séparation, il est possible d'estimer l'efficacité nécessaire à la séparation d'un couple de composés proches. En effet, dans ce cas, la largeur des deux pics ainsi que la valeur des temps de rétention doivent être voisins de par la proximité des pics. L'efficacité doit donc être également voisine et on peut alors écrire :

$$N_{req} = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{k'+1}{k'} \right)^2 \quad (5)$$

avec  $k'$  et  $N_{req}$  des valeurs se rapportant au composé le plus retenu. On constate donc que la résolution augmente en proportion de la racine carrée de l'efficacité. Le moyen la plus simple d'augmenter l'efficacité étant d'augmenter la longueur de colonne, cela aboutit également à

une augmentation du temps de rétention à la puissance 3/2. L'expression du temps de rétention du second composé est alors donnée par :

$$t = \frac{128}{3} R^3 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k')^4}{k'^3} \sqrt{\frac{2\eta H^3}{\phi p_o u_o}} \quad (6)$$

avec  $\phi$  la perméabilité de la colonne et  $\eta$  la viscosité du gaz vecteur.

Cette relation montre bien le lien entre le temps d'analyse et les paramètres de séparation de la colonne. On voit également le rôle de la perméabilité de la colonne qui favorise la limitation de la durée de l'analyse, ce qui est favorable à l'utilisation des colonnes capillaires dont la perméabilité est significativement plus importante que celle des colonnes remplies.

---

### **Références :**

- Guiochon, G. et Guillemin, C. L. (1988), *Journal of Chromatography Library* **42**, 37.  
 James, A. T. et Martin, A. J. P. (1952), Gas liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanic acid, *Biochemistry Journal* **50**, 679-690.

## Annexe 3

### Répétabilité des mesures chromatographiques

#### I. Instrument Perkin Elmer Autosystem

Afin d'évaluer la répétabilité des mesures chromatographiques effectuées avec des colonnes étudiées et le chromatographe PE Autosystem, une étude statistique a été menée. A cette fin, une dizaine d'injections du même volume (0,5  $\mu$ L) de deux composés liquides (le pentane et le méthyl formate) ont été effectuées à l'aide d'une seringue de volume 1  $\mu$ L, permettant de calculer la valeur moyenne du temps de rétention et de la largeur à mi-hauteur des pics chromatographiques obtenus, ainsi que l'écart type relatif de ces valeurs. L'injecteur à seringue a été utilisé en mode diviseur (rapport=1:200) et les conditions opératoires de cette étude sont :  $p_i$ =150 kPa,  $p_o$ =100 kPa et T=30°C. Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

Colonne	Pentane		Propionitrile	
	$t_R$ (min)	l (min)	$t_R$ (min)	l (min)
RTX 1	1,01 (1,1)	0,015 (7,1)	1,31 (1,9)	0,021 (7,0)
MXT 65	0,97 (3,1)	0,059 (2,0)	3,52 (1,8)	0,145 (1,9)
MXT 1701	1,75 (1,5)	0,050 (3,6)	7,64 (2,7)	0,167 (3,8)

**Tableau 1 :** Valeurs moyennes et écarts types relatifs (entre parenthèses) déterminés au cours de l'étude statistique de la répétabilité de l'injection sur le chromatographe PE Autosystem, obtenues avec trois colonnes chromatographiques différentes (voir Tableau IV.5.) (d'après Chan et Sinseau, 2000). Détecteur=DIF.

#### II. Instrument Hewlett-Packard 5890 Series II

L'étude menée sur le chromatographe HP 5890 Series II est similaire à la précédente. Seules les colonnes chromatographiques (MXT Q et MXT U (10 m×0,18 mm×1-2  $\mu$ m)) et les conditions opératoires ( $p_i$ =150 kPa,  $p_o$ =20 kPa et T=90°C) diffèrent. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Colonne	Méthanol		Méthyl formate	
	$t_R$ (min)	l (min)	$t_R$ (min)	l (min)
MXT U	0,86 (0,9)	0,058 (3,0)	1,29 (1,6)	0,070 (4,9)
MXT Q	0,67 (0,8)	0,067 (3,2)	0,84 (1,7)	0,090 (3,4)

**Tableau 2 :** Valeurs moyennes et écarts types relatifs (entre parenthèses) déterminés au cours de l'étude statistique de la répétabilité des mesures opérées avec le chromatographe HP 5890 Series II, obtenues avec deux colonnes chromatographiques différentes (d'après Szopa et al., 2001). Détecteur=DCT.

#### III. Chromatographe Varian CP 3800

Les études menées sur le chromatographe Varian CP 3800 sont similaires aux précédentes mais dans ce cas, l'injection à la seringue et l'injection à la vanne à gaz (boucle externe,  $V_{inj}$ =2  $\mu$ L) ont été évaluées. La colonne chromatographique utilisée est une colonne sélectionnée pour l'expérience COSAC. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées pour le test du chromatographe PE Autosystem. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3 et 4..

Colonne MXT 1701 (15 m×0,18 mm×1 µm)	Diméthyléther	
	t <sub>R</sub> (min)	l (min)
p <sub>o</sub> =1 atm	1,94 (0,08)	0,068 (0,8)
p <sub>o</sub> =10 mbar	0,85 (0,06)	

**Tableau 3 :** Valeurs moyennes et écart type relatif (entre parenthèses et en pourcentage) déterminés au cours de l'étude statistique de la répétabilité des mesures opérées avec le chromatographe CP 3800 avec une vanne à gaz. Détecteur=DCT.

Colonne MXT 1701 (15 m×0,18 mm×1 µm)	Diméthoxymét.		Heptane		Propan-2-ol	
	t <sub>R</sub> (min)	l (min)	t <sub>R</sub> (min)	l (min)	t <sub>R</sub> (min)	l (min)
p <sub>o</sub> =1 atm	4,70 (0,09)	0,113 (0,7)	13,87 (0,08)	0,284 (2,3)	6,67 (0,05)	0,158 (1,2)
p <sub>o</sub> =10 mbar	2,049 (0,09)		6,09 (0,1)		2,97 (0,1)	

**Tableau 4 :** Valeurs moyennes et écarts types relatifs (entre parenthèses) déterminés au cours de l'étude statistique de la répétabilité des mesures opérées avec le chromatographe CP 3800 avec l'injection à la seringue. Détecteur=DCT.

#### IV. Conclusion

On constate d'après ces résultats que la répétabilité de l'injection obtenue avec l'ensemble des instruments est suffisante pour que les résultats qu'ils produisent soient représentatifs. On constate également la remarquable répétabilité des mesures opérées avec le chromatographe Varian CP 3800, que ce soit par injection à la seringue ou à la vanne à gaz, qui peut être expliquée par la spécificité de ce chromatographe à l'utilisation de colonnes capillaires. On remarque enfin que l'utilisation de pressions réduites en sortie de colonne n'affecte pas de manière significative la répétabilité de l'injection.

#### Références :

- Chan, D. et Sinseau, J.-P. ; LISA: Créteil, 2000.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D. et Raulin, F. (2001), In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds, *Chromatographia* 56, 369-376.

## Annexe 4

### Composés utilisés au cours de ce travail

Composé	Etat physique <sup>1</sup>	Fournisseur	Pureté (%)
Allène	Gaz	Matheson (East Rutherford, USA)	99%
Méthane		Air liquide	>99%
Ethane		Air liquide	>99%
Propane		Air liquide	>99%
Butane		Air liquide	>99%
Acétylène		Aga	99,7
Ethylène		Air liquide	>99%
Ammoniac		Linde	>99%
SO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )		Linde	0,1%
H <sub>2</sub> S (N <sub>2</sub> )		Linde	0,1%
CS <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )		Linde	0,1%
OCS (N <sub>2</sub> )		Linde	0,1%
Hélium		Air liquide	>99%
Néon		Air liquide	>99%
Argon		Air liquide	>99%
Krypton		Air liquide	>99%
Xénon		Air liquide	>99%
CO		Linde	>99%
CO <sub>2</sub>		Linde	>99%
N <sub>2</sub>		Air liquide	>99%
Diméthyléther		Linde	>99%
Méthyl butane	Liquide	Fluka	>95%
Pentane		Acros	>99%
Cyclopentane		Acros	>99%
3-Méthyl pentane		Fluka	>99%
Hexane		Acros	>99%
Heptane		Acros	99%
Octane		Prolabo	99%
Nonane		Prolabo	99%
Décane		Prolabo	99%
Acétone		Aldrich	>99%
Hydroxypropanone		Aldrich	90%
3-Hydroxybutan-2-one		Aldrich	>99%
Cyclohexanone		Aldrich	>99%
Diéthyléther		Aldrich	>99%
Diméthoxyméthane		Aldrich	>99%
Acétaldéhyde		Acros	>99%
Méthanol		Aldrich	>99%
Ethanol		Aldrich	>99%
Propan-2-ol		Fluka	99,5%
2-Méthylpropan-2-ol		Aldrich	>99%
Butan-1-ol		Aldrich	>99%
Pentan-1-ol		Aldrich	>99%
1,4-Butnaediol		Aldrich	>99%

Ethylène glycol		Aldrich	>99%
Glycérol		Flucka	99%
Méthyl formate		Acros	97%
Méthyl acétate		Acros	99%
Méthyl propionate		Acros	>99%
Ethyl acétate		Acros	>99%
Quinoline		Aldrich	96%
Acétonitrile		Prolabo	>99%
Acrylonitrile		Aldrich	>99%
Méthacrylonitrile		Aldrich	99%
Propionitrile		Aldrich	99%
Butyronitrile		Aldrich	>99%
Crotonitrile (cis+trans)		Aldrich	>99%
Benzène		Prolabo	>99%
Toluène		Prolabo	>99%
Indène		Fluka	>99%
Me-Naphtalène		Aldrich	>99%
Ethyl-benzène		Prolabo	>99%
Xylène (o-m-p)		Prolabo	98%
Formaldéhyde (H <sub>2</sub> O)*	Solution	Acros	60%
Ethylamine (Méthanol)		Prolabo	2 M
Trioxane (CH <sub>3</sub> OH)	Solide	Acros	99,5
Acétamide (CH <sub>3</sub> OH)		Prolabo	99
POM		Acros	>99%
HMT (CH <sub>3</sub> OH)		Fluka	>99,5
Imidazole (CH <sub>3</sub> OH)		Prolabo	99
Acide benzèneacétique		Fluka	99
Naphtalène (benzène)		Acros	>99%
Anthracène (benzène)		Acros	>99%
Phénanthrène (benzène)		Acros	>99%
Acide glycolique (CH <sub>3</sub> OH)		Acros	99%

<sup>1</sup>: dans les conditions ambiantes ; \*: solvant

### Produit de synthèse

HCN est produit en utilisant le protocole de Vogel (Vogel, 1978). Le protocole de cette synthèse, décrit plus en détail ailleurs (DeVanssay, 1994) est effectuée dans un ballon de 50mL muni d'un septum, permettant ainsi de collecter les vapeurs de HCN soit via une rampe à gaz, soit à l'aide d'une seringue.

### Références :

- DeVanssay, E. (1994), Une approche expérimentale pour l'étude de la chimie organique en phases gazeuse et solide de l'atmosphère de Titan, Thèse de doctorat, Paris VII, Créteil.
- Vogel, A. (1978), Textbook of practical organic chemistry including qualitative organic analysis; Longman: London.



## Annexe 5

### Principales colonnes chromatographiques étudiées

Nom	Revêtement	Phase stationnaire	Caractéristiques		
			L (m)	DI (mm)	d <sub>f</sub> (µm)
<u>Restek</u>					
MXT 1	Métal	PDMS*	10	0,18	0,1
MXT 1	Métal	PDMS	10	0,18	0,2
MXT 1	Métal	PDMS	10	0,18	0,4
MXT 1	Métal	PDMS	10	0,18	0,6
RTX 5	Polyimide	PDM (95%) DP (5%) S	10	0,18	0,4
RTX 20	Polyimide	PDM (80%) DP (20%) S	10	0,18	0,4
RTX 20	Polyimide	PDM (80%) DP (20%) S	15	0,25	1,0
MXT 20	Métal	PDM (80%) DP (20%) S	15	0,18	1,0
MXT 35	Métal	PDM (65%) DP (35%) S	10	0,18	0,4
MXT 50	Métal	PDM (50%) DP (50%) S	10	0,18	0,4
MXT 50	Métal	PDM (50%) DP (50%) S	15	0,18	1,0
RTX 65	Polyimide	PDM (35%) DP (65%) S	10	0,18	0,4
MXT 1701	Métal	PDM (86%) CP (14%) S	10	0,18	0,6
MXT 1701	Métal	PDM (86%) CP (14%) S	15	0,18	1,2
MXT 200	Métal	PTMS	10	0,18	0,4
MXT WAX	Métal	PEG	10	0,18	0,4
MXT U	Métal	Styr/DVB/EG/DM acrylate	15	0,28	10
MXT U	Métal	Styr/DVB/EG/DM acrylate	10	0,28	10
MXT U	Métal	Styr/DVB/EG/DM acrylate	10	0,25	5
MXT U	Métal	Styr/DVB/EG/DM acrylate	10	0,18	1-2
MXT Q	Métal	Styr/DVB	10	0,25	5
MXT Q	Métal	Styr/DVB	10	0,18	1-2
<u>Chrompack</u>					
Cp-Sil 5Cb	Polyimide	PDMS	15	0,25	0,25
Porabond Q	Métal	Styr/DVB	10	0,25	3
Carbobond	Métal	Tamis moléculaire carboné	15	0,25	10
Carbobond	Métal	Tamis moléculaire carboné	10	0,25	10
Carbobond	Métal	Tamis moléculaire carboné	15	0,25	6

\*Acronymes : PDM=polydiméthyle, DP=diphényle, S=siloxane, CP=cyanopropylephényle, PEG=polyéthylèneglycol, Styr=styrène, DVB=divinylbenzène.

**Tableau 1 :** Liste des colonnes étudiées pour la définition et l'étude du système chromatographique de l'expérience COSAC.

## Annexe 6

### Espèces moléculaires détectées dans le milieu interstellaire et circumstellaire

Nombre d'atomes										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N?	HC <sub>9</sub> N	HC <sub>11</sub> N
AlF	C <sub>2</sub> H	l-C <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> H	l-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CHCN	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		
AlCl	C <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> Si	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> COOH?	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH?		
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> O	l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	HC <sub>3</sub> N	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			
CH	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NC	HCOCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	HC <sub>7</sub> N			
CH <sup>+</sup>	HCN	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>8</sub> H			
CN	HCO	CH <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ?	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O					
CO	HCO <sup>+</sup>	HCCN	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>						
CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO						
CP	HOC <sup>+</sup>	HNCO	HCOOH	NH <sub>2</sub> CHO						
CSi	H <sub>2</sub> O	HNCS	H <sub>2</sub> CHN	C <sub>3</sub> N						
HCl	H <sub>2</sub> S	HOCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O							
KCl	HNC	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> NCN							
NH	HNO	H <sub>2</sub> CN	HNC <sub>3</sub>							
NO	MgCN	H <sub>2</sub> CS	SiH <sub>4</sub>							
NS	MgNC	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>							
NaCl	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>								
OH	N <sub>2</sub> O	SiC <sub>3</sub>								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>									
SiN	c-SiC <sub>2</sub>									
SiO	CO <sub>2</sub>									
SiS	NH <sub>2</sub>									
CS	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>									
HF										

(d'après (Ehrenfreund et Charnley, 2000))

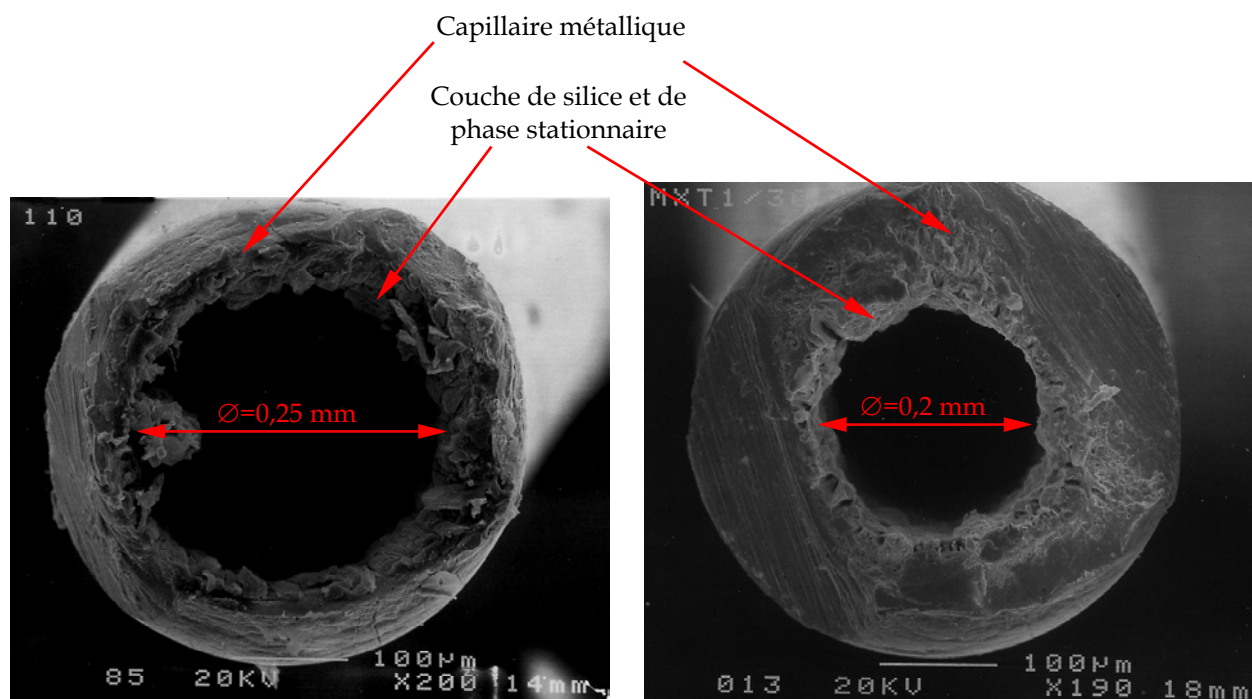
#### Référence :

Ehrenfreund, P. et Charnley, S. B. (2000), Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **38**, 427-483.

## Annexe 7

### Microscopie électronique des colonnes chromatographiques métalliques

Afin de tenter de mesurer directement les caractéristiques des colonnes chromatographiques, la microscopie électronique analytique à balayage (MEB) a été utilisée car sa capacité de grossissement (de l'ordre du micromètre) est compatible avec les dimensions que l'on cherche à mesurer (diamètre et épaisseur de la phase stationnaire). Pour cela, des morceaux de colonne, dont la longueur était de l'ordre du centimètre, ont été sectionnées à l'aide d'un coupe tube spécifique aux colonnes métalliques (Varian-Chromapack) ou avec un simple coupe tube en céramique utilisé pour les colonnes en silice fondue. Ces morceaux ont été placés sur un porte échantillon métallique de manière à pouvoir observer la section du tube avec le microscope. Le tout a été métallisé avec une couche de carbone de 200 Å afin de rendre l'échantillon conducteur. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microscope à balayage électronique de la marque JEOL à effet de champ, de type JSM-6301-F muni d'un détecteur à rayons X permettant de détecter les éléments de masse atomique supérieure à celle du Bore. Pour plus d'informations concernant l'instrumentation et l'échantillonnage, se référer à (Ausset, 1996).

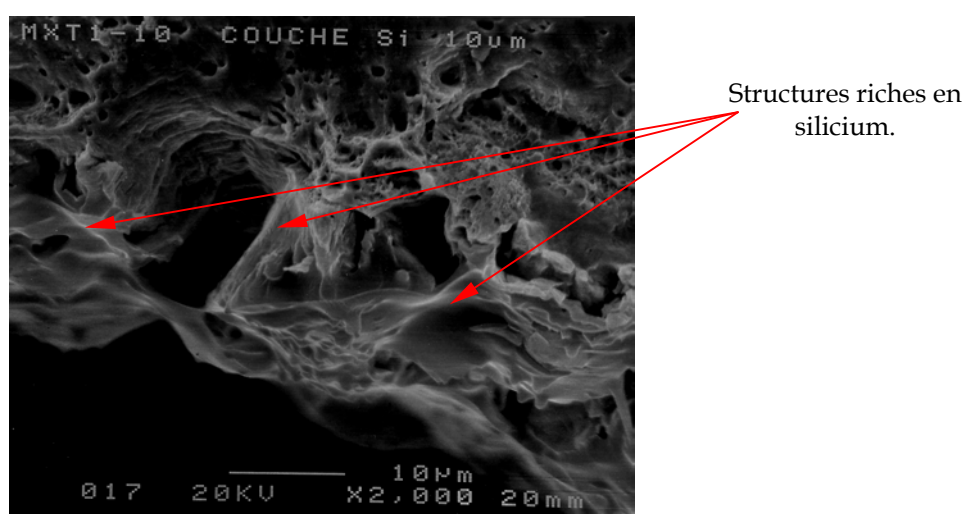


**Figure 1 :** Photos des extrémités de colonnes capillaires métalliques des sociétés Varian-Chromapack (à gauche) et Restek (à droite) prises au MEB.

D'après la figure 1, on remarque que le diamètre interne mesuré de la colonne fournie par la société Chrompack est identique au diamètre nominal donné par le fabricant (c.à.d. 0,25 mm). En revanche, le diamètre interne de la colonne Restek est supérieur au diamètre annoncé (0,2 mm au lieu de 0,18 mm). Il est donc indispensable de tenir compte de cette différence afin d'estimer au mieux la consommation de gaz vecteur, mais également l'efficacité des colonnes chromatographiques Restek. Cette différence ne remet néanmoins pas en cause le fait que les colonnes de la marque Restek ont des diamètres internes significativement plus petits que ceux des colonnes Chrompack, ce qui permet d'avoir des

colonnes plus efficaces (chapitre III) qui consomment moins de gaz vecteur pour opérer la séparation des solutés.

On peut également observer sur la figure 1 la couche de passivation du capillaire sur laquelle est déposée la phase stationnaire sur la paroi interne du tube métallique. Cette couche a pu être identifiée grâce à la détection de silicium à l'aide du détecteur à rayons X, le silicium étant l'élément le plus abondant de la couche de passivation et des phases stationnaires des colonnes observées. Toutefois, il est difficile de distinguer précisément la limite entre la couche de passivation et le tube métallique compte tenu de l'arrachement de cette première lors de la coupe des tubes métalliques. Il est encore plus difficile de différencier la couche de passivation de la phase stationnaire en raison de la faible épaisseur de cette dernière. En grossissant de manière plus importante la partie de la paroi interne du capillaire, on n'arrive toujours pas à observer une structure de couches, même si cette fois, on peut noter la présence de structures s'apparentant à des morceaux de la phase stationnaire (figure 2).



*Figure 2 : Grossissement de la surface de la paroi interne du capillaire de la colonne de la société Restek.*

Il apparaît donc que la microscopie est un outil suffisamment performant pour déterminer précisément le diamètre interne des colonnes capillaires, et pour l'observation de la phase stationnaire. Cependant, le mode de coupe des capillaires utilisé ne permet pas de conserver la structure de couches du revêtement de la colonne jusqu'à la phase stationnaire, empêchant ainsi toute possibilité de pouvoir mesurer l'épaisseur du film de phase stationnaire. De plus, toute découpe mécanique apparaît avoir le même effet sur la phase stationnaire. Par conséquent, nous avons décidé de ne pas aller plus loin dans cette voie, aucun système de coupe efficace n'ayant pu être trouvé.

---

#### **Référence :**

Ausset, P. (1996), Approche expérimentale de la formation des croutes noires sulfatées sur les matériaux pierreux en atmosphère urbaine polluée, Thèse de doctorat, Université Paris XII, Créteil.

## Annexe 8

### Résultats des tests de résistance des colonnes chromatographiques aux contraintes spatiales

Les données collectées au cours des tests de résistance des colonnes chromatographiques (Chapitre V.1.) sont présentées dans les tableaux qui suivent. Pour connaître le protocole utilisé pour ces mesures, se référer au chapitre V.1.1..

#### I. Temps de rétention (min)

##### I.1. Vibrations

Colonnes/ Caractéristiques*	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composés					
Carbobond 10-0,25-10	80; 150		Méthane	Ethyne	Ethylène	Ethane		
		Pre	1,99	5,25	7,30	11,48		
		Post	1,99	5,31	7,36	11,50		
MXT U 10-0,25-5	90; 150		Méthane	Pentane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	
		Pre	0,46	3,82	3,19	4,75	5,86	
		Post	0,46	3,82	3,24	4,87	5,93	
MXT 1 10-0,18-0,6	80; 150		Méthane	Octane	Pentanol	Toluène	Butyronitrile	
		Pre	0,63	4,35	3,26	2,95	1,45	
		Post	0,63	4,40	3,25	2,99	1,44	
MXT 50 15-0,18-1,0	30; 150		Méthane	Hexane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	Acétonitrile
		Pre	1,42	4,24	3,27	5,03	5,77	7,04
MXT 1701 15-0,18-1,0	30; 150	Post	1,43	4,20	3,29	5,06	5,80	7,15
		Pre	1,45	5,64	4,66	5,42	5,78	7,34
		Post	1,44	5,62	4,66	5,42	5,79	7,33

\*: L(m)-D.I. (mm)-d<sub>f</sub>(μm).

##### I.2. Radiations

Colonne/ Caractéristiques	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composés					
MXT 1701 10-0,18-0,6	60; 140		Méthane	Pentane	Propanol	Acrylonitrile	Acétone	Ethyl acétate
		Pre	1,25	1,59	2,10	2,73	2,12	3,10
MXT 65 10-0,18-0,4	30; 150	Post	1,26	1,68	2,25	2,87	2,18	3,35
		Pre	0,79	0,97	1,37	2,16	1,54	2,81
MXT 1 10-0,18-0,6	50; 140	Post	0,79	0,96	1,34	2,24	1,52	2,73
		Pre	1,37	2,00	1,90	1,99	1,86	2,97
MXT 50 15-0,18-1,2	30; 150	Post	1,38	2,06	1,96	2,07	1,92	3,08
		Pre	1,52	2,90	4,95	10,25	6,39	14,35
MXT U 10-0,18-3	120; 150	Post	1,52	2,87	4,98	10,19	6,36	14,25
		Pre	0,83	2,03	3,21	3,42	2,32	5,65
Carbobond 10-0,25-10	30; 150	Post	0,87	1,95	3,06	3,35	2,53	5,80
			Méthane	Néon	Argon	Krypton	Ethylène	CO <sub>2</sub>
		Pre	0,92	0,53	0,67	1,08	4,05	1,36
		Post	0,89	0,55	0,68	1,10	4,01	1,38

### I.3. Cycles thermiques sous vide

Colonnes/ Caractéristiques	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composé s					
			Méthane	Heptane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	Acétonitrile
MXT 1	40; 150	Pre	0,88	5,54	1,28	1,42	1,69	1,35
10-0,18-0,6		Post	0,88	5,46	1,27	1,42	1,71	1,36
MXT 65	40; 150	Pre	0,73	1,56	0,99	1,20	1,30	1,48
10-0,18-0,4		Post	0,72	1,54	0,97	1,21	1,27	1,45
MXT 1701	40; 150	Pre	1,03	4,12	1,94	2,14	2,25	2,74
10-0,18-0,6		Post	1,04	4,17	1,95	2,20	2,29	2,74
MXT U	120; 150	Pre	1,55	-	6,11	8,78	10,40	8,16
15-0,28-10		Post	1,52	-	6,30	8,84	10,30	8,33
			Néon	N <sub>2</sub>	CO	Krypton	Méthane	
Carbobond	30; 120	Pre	1,90	2,03	2,14	2,76	2,66	
15-0,25-6		Post	1,95	2,07	2,14	2,73	2,67	

## II. Largeurs de pic mesurées à mi-hauteur (min)

### II.1. Vibrations

Colonnes/ Caractéristiques	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composés					
			Méthane	Ethyne	Ethylène	Ethane		
Carbobond	80; 150	Pre	0,034	0,082	0,106	0,208		
10-0,25-10		Post	0,034	0,083	0,105	0,190		
			Méthane	Pentane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	
MXT U	90; 150	Pre	0,010	0,175	0,081	0,149	0,148	
10-0,25-5		Post	0,010	0,166	0,094	0,160	0,161	
			Méthane	Octane	Pentanol	Toluène	Butyronitrile	
MXT 1	80; 150	Pre	0,012	0,049	0,057	0,036	0,018	
10-0,18-0,6		Post	0,012	0,050	0,057	0,036	0,019	
			Méthane	Hexane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	Acétonitrile
MXT 50	30; 150	Pre	0,023	0,351	0,143	0,223	0,263	0,200
15-0,18-1,0		Post	0,022	0,345	0,138	0,219	0,560	0,194
MXT 1701	30; 150	Pre	0,022	0,117	0,093	0,105	0,129	0,134
15-0,18-1,0		Post	0,021	0,116	0,090	0,105	0,126	0,129

### II.2. Radiations

Colonnes/ Caractéristiques	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composés					
			Méthane	Pentane	Propanol	Acrylonitrile	Acétone	Ethyl acétate
MXT 1701	60; 140	Pre	0,020	0,030	0,050	0,053	0,044	0,100
10-0,18-0,6		Post	0,020	0,032	0,047	0,058	0,043	0,108
MXT 65	30; 150	Pre	0,014	0,058	0,097	0,085	0,081	0,196
10-0,18-0,4		Post	0,014	0,058	0,092	0,082	0,083	0,185
MXT 1	50; 140	Pre	0,013	0,013	0,014	0,014	0,022	0,016
10-0,18-0,6		Post	0,013	0,013	0,014	0,014	0,022	0,016
MXT 50	30; 150	Pre	0,03	0,30	0,52	0,48	0,56	0,90
15-0,18-1,2		Post	0,03	0,31	0,53	0,49	0,56	0,91
MXT U	120; 150	Pre	0,053	0,076	0,159	0,190	0,116	0,328
10-0,18-3		Post	0,053	0,070	0,169	0,205	0,105	0,320
			Méthane	Néon	Argon	Krypton	Ethylène	CO <sub>2</sub>
Carbobond	60; 150	Pre	0,029	0,020	0,022	0,037	0,074	0,053
10-0,25-10		Post	0,028	0,020	0,021	0,035	0,080	0,050

### II.3. Cycles thermiques sous vide

Colonnes/ Caractéristiques	T (°C); P <sub>i</sub> (kPa)	Test	Composés					
			Méthane	Heptane	Ethanol	Acétone	Méthyl acétate	Acétonitrile
MXT 1	40; 150	Pre	0,012	0,029	0,018	0,016	0,014	0,018
10-0,18-0,6		Post	0,012	0,027	0,018	0,015	0,016	0,019
MXT 65	40; 150	Pre	0,014	0,209	0,054	0,081	0,098	0,066
10-0,18-0,4		Post	0,014	0,195	0,053	0,079	0,097	0,070
MXT 1701	40; 150	Pre	0,017	0,163	0,064	0,074	0,082	0,086
10-0,18-0,6		Post	0,017	0,160	0,066	0,080	0,079	0,085
MXT U	120; 150	Pre	0,039	-	0,124	0,219	0,318	0,286
15-0,28-10		Post	0,038	-	0,120	0,235	0,302	0,292
			Néon	N <sub>2</sub>	CO	Krypton	Méthane	
Carbobond	30; 120	Pre	0,038	0,043	0,049	0,079	0,073	
15-0,25-6		Post	0,037	0,042	0,052	0,077	0,069	

## Annexe 9

### Vieillessement des colonnes chromatographiques

Les études effectuées tout au long de ma thèse m'ont amené à utiliser à des intervalles de temps relativement espacés, les mêmes colonnes chromatographiques dans des conditions identiques. Certains composés analysés ont été les mêmes au cours de ces expériences et un comparatif des performances des colonnes avec le temps peut être opéré, même si la quantité de données reste restreinte. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau 1.

*Tableau 1 : Evolution des performances de colonnes en fonction du temps.*

Colonne L(m), DI(mm), d <sub>f</sub> (μm)		Méthanol		Hexane		Ethyl Acétate		Acétonitrile	
	Date	k'	N	k'	N	k'	N	k'	N
MXT 1 <sup>1</sup> 30, 0,18, 0,6	02/99	0,100	15871	1,038	23016	1,024	25429	-	-
	05/01	0,098	15542	1,031	23124	1,022	24862	-	-
MXT 35 <sup>2</sup> 10, 0,18, 0,4	04/98	0,121	4650	-	-	0,836	3895	0,458	3703
	09/00	0,120	4432	-	-	0,833	3940	0,451	3487
MXT 1701 <sup>3</sup> 30, 0,18, 0,6	03/99	0,143	10085	0,424	11156	1,447	17373	-	-
	04/01	0,140	9812	0,419	11340	1,435	16978	-	-

<sup>1</sup> : Instrument : Varian Saturn II. Conditions : T=60°C, p<sub>i</sub>=15 psi, p<sub>o</sub>~0 psi.

<sup>2</sup> : Instrument : PE. Conditions : T=60°C, p<sub>i</sub>=130 kPa, p<sub>o</sub>=100 kPa.

<sup>3</sup> : Instrument : Varian Saturn II. Conditions : T=60°C, p<sub>i</sub>=15 psi, p<sub>o</sub>~0 psi.

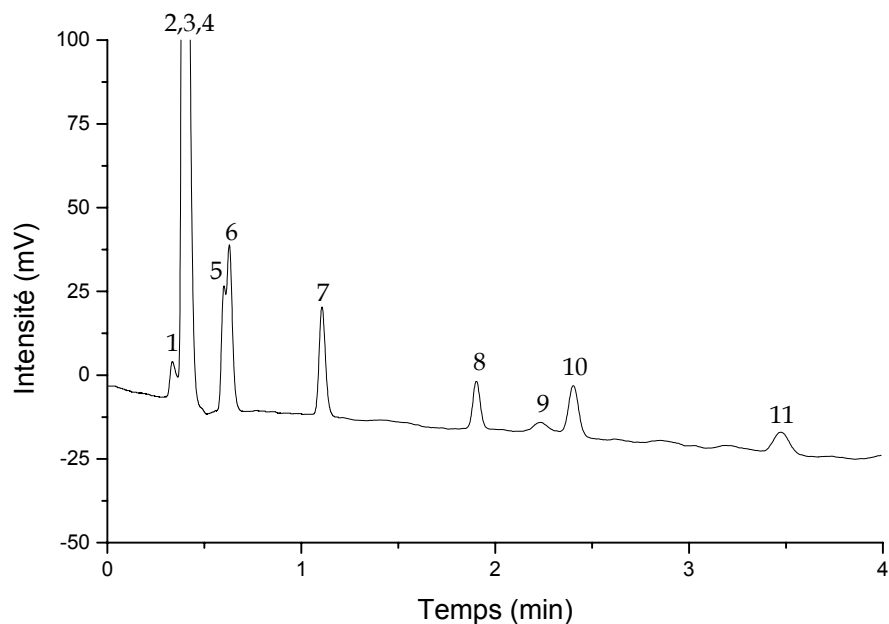
On constate que les facteurs de capacité ainsi que l'efficacité des colonnes pour les composés analysés sont restés identiques à des intervalles d'utilisation de l'ordre de deux ans. Par conséquent, il apparaît que les phases stationnaires de ces colonnes sont stables au cours du temps, laissant ainsi espérer un bon comportement des colonnes de l'expérience COSAC au cours du voyage de la sonde Rosetta. Cependant, il ne faut pas oublier que les conditions de stockage des colonnes en laboratoire (colonne bouchée à la pression atmosphérique) sont totalement différentes de celles de l'espace (sous vide). Il est donc nécessaire d'opérer le stockage des colonnes chromatographiques dans les mêmes conditions que les colonnes de vol, afin d'évaluer un effet potentiel de ces conditions sur les performances des colonnes.



# Annexe 10

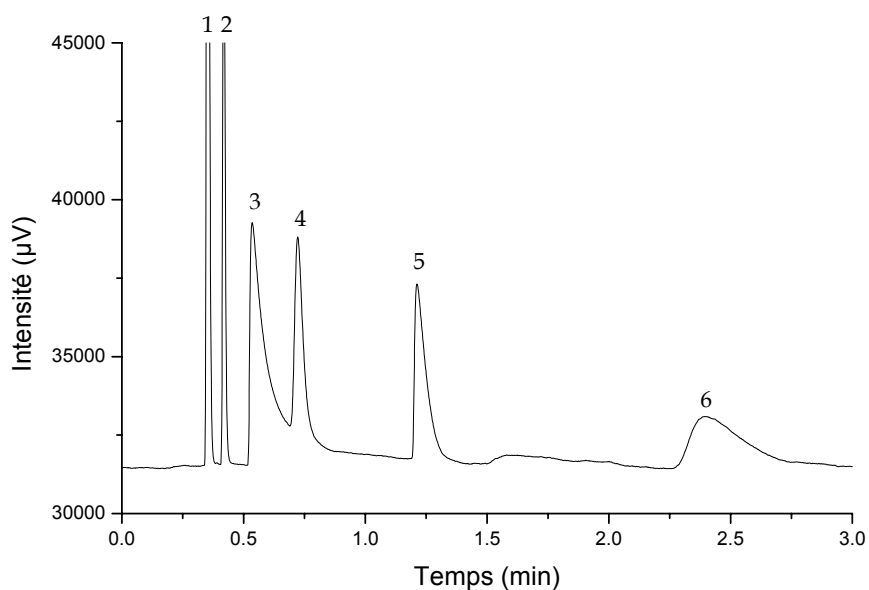
## Chromatogrammes

### I. La colonne Carbobond



**Figure 1 :** Chromatogramme effectué sur la colonne Carbobond à 90°C,  $p_i=150$  kPa et  $p_o=10$  kPa. Pics : voir figure V.13..

### II. Colonne MXT U

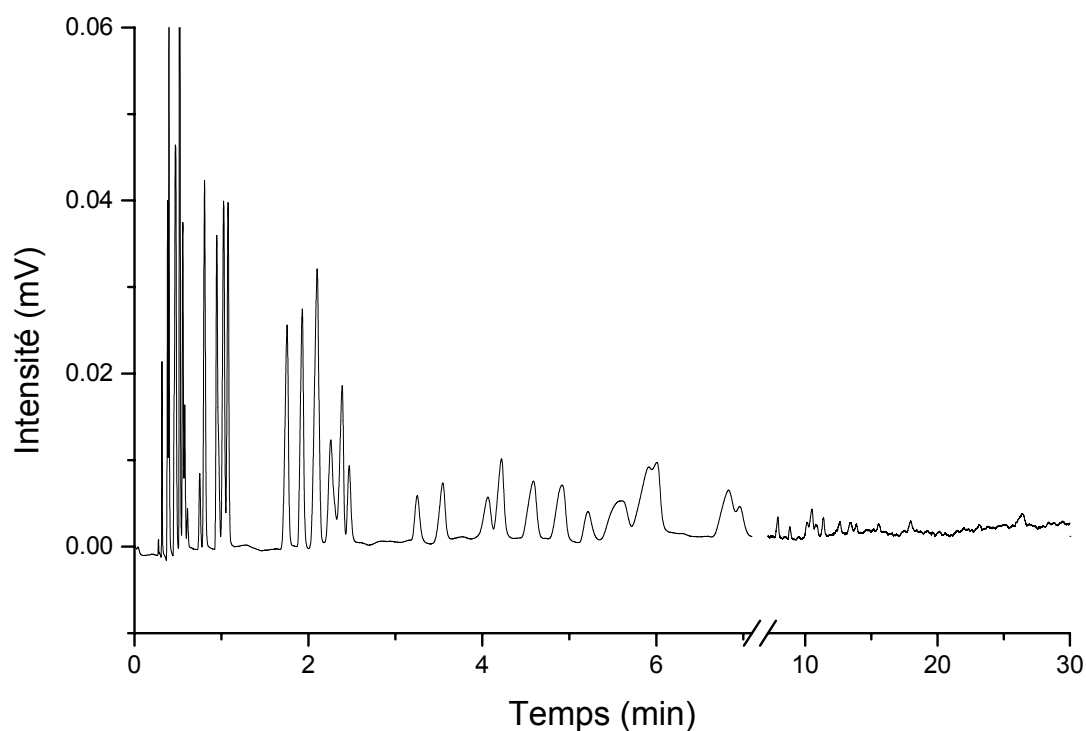


**Figure 2 :** Séparation d'un mélange gazeux sur la colonne MXT U de vol (10 m ; 0,18 mm ; 1-2 µm).

Conditions opératoires :  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $p_i=150$  kPa,  $p_o=20$  kPa.

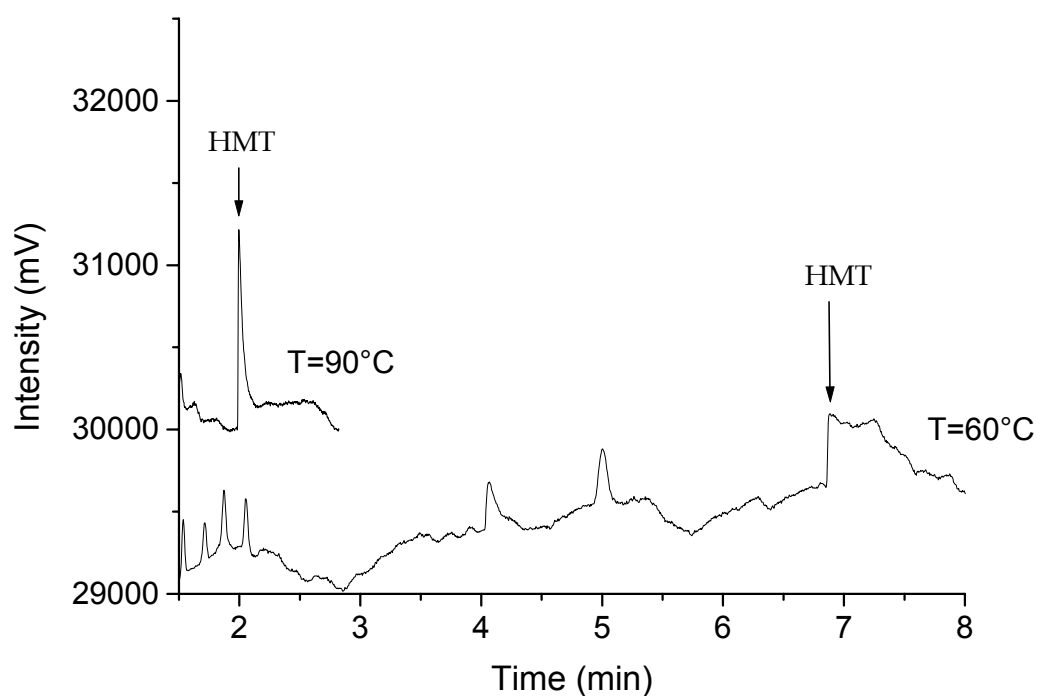
Pics chromatographiques : 1=méthane, 2=éthane, 3=ammoniac, 4=propane, 5=diméthyléther et 6=butane.

### III. Colonnes WCOT



**Figure 3 :** Séparation d'un mélange de 50 hydrocarbures aliphatiques et composés monoaromatiques avec la colonne MXT 1.

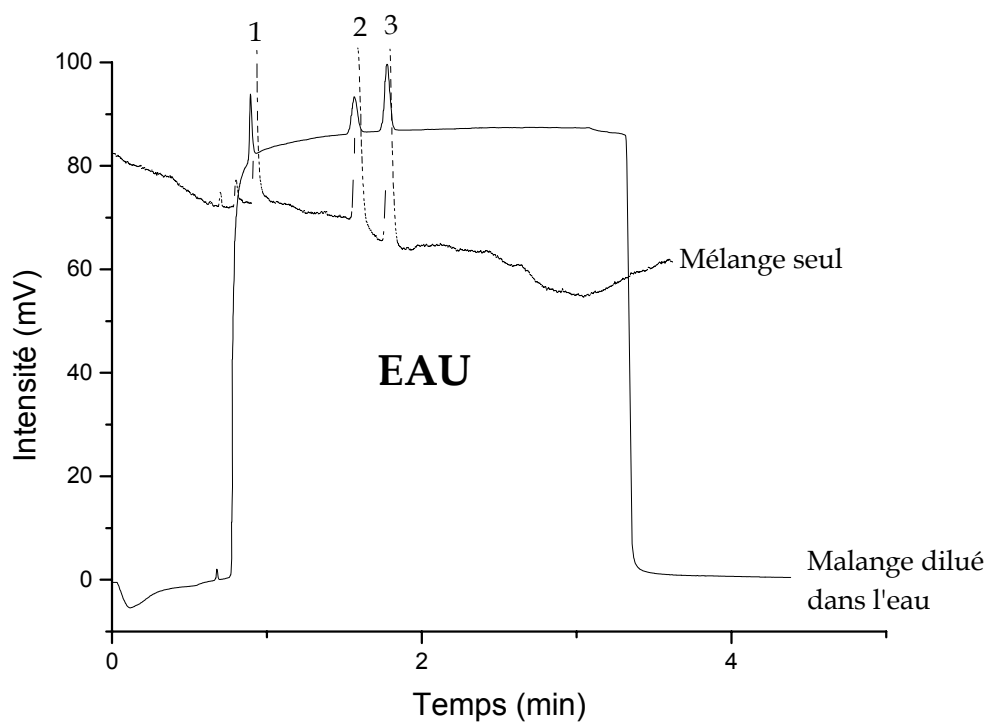
Conditions opératoires :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=10\text{ kPa}$ .



**Figure 4 :** Analyse de l'hexaméthylentétramine avec la colonne MXT 1.

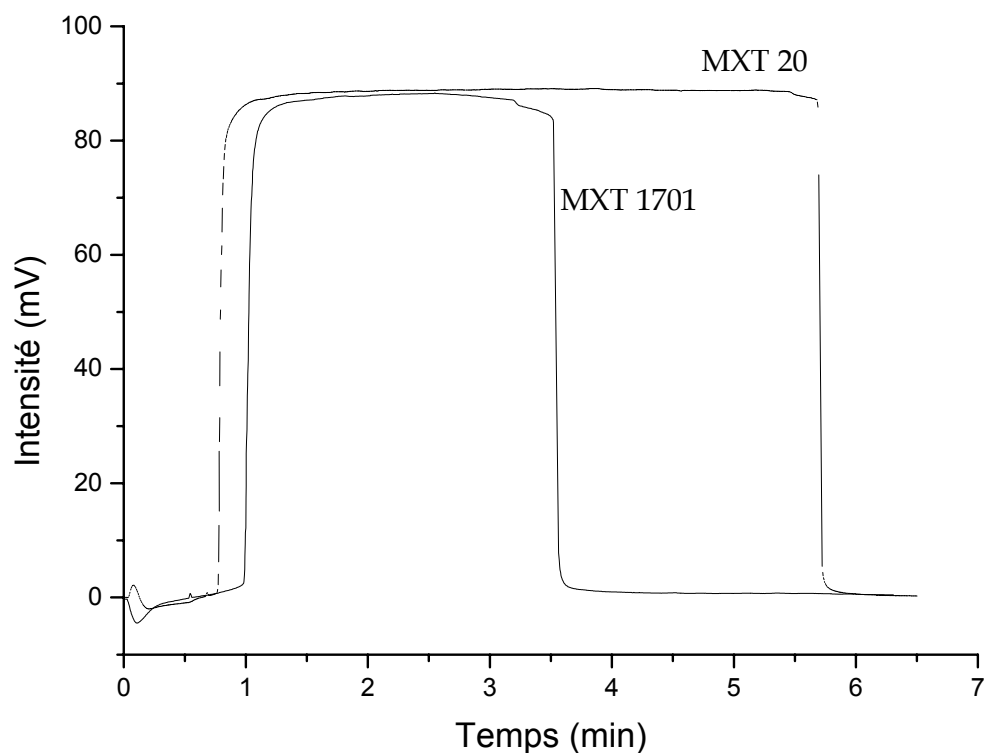
Conditions :  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=1\text{ kPa}$ .

#### 4. Eau et mélange sur la colonne MXT 20



**Figure 5 :** Chromatogrammes d'un mélange de composé injecté seul, puis dilué dans l'eau (~1% (v/v)), obtenus avec la colonne MXT 20 de vol.

Conditions :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=100\text{ mbar}$ . Pics : 1=Méthanol, 2=Acétone, 3=Acétonitrile.



**Figure 6 :** Chromatogrammes résultants de l'injection de 5  $\mu\text{L}$  d'eau dans les colonnes MXT 20 et MXT 1701.

Conditions :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $p_i=150\text{ kPa}$ ,  $p_o=100\text{ mbar}$ .

# Annexe 11

## Courbes d'étalonnage des colonnes de vol

### I. Colonne MXT 1701

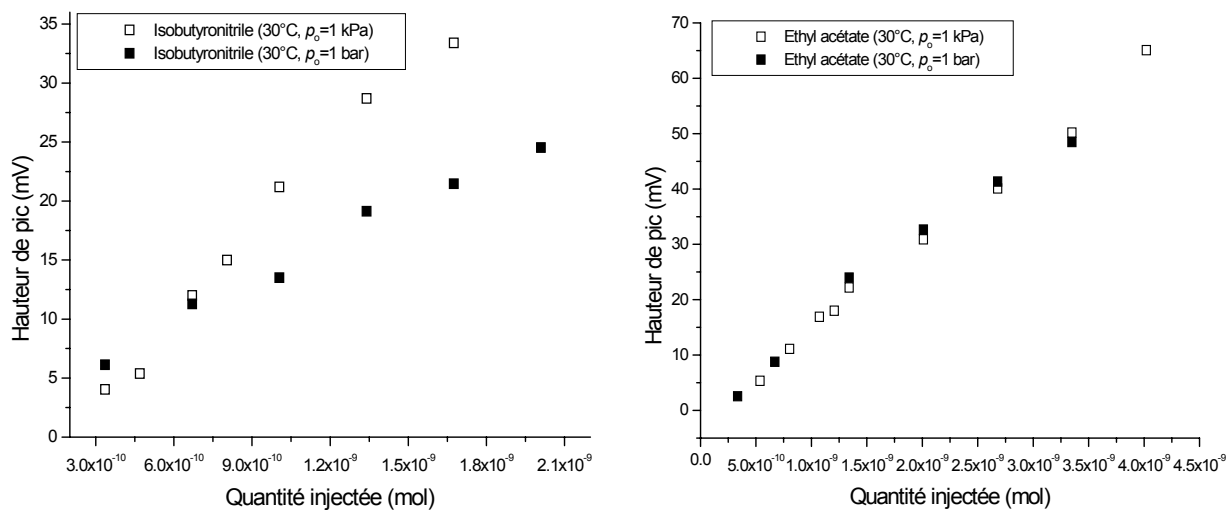


Figure 1 : Courbes d'étalonnage obtenues pour la colonne MXT 1701.

### 2. Colonne MXT 1

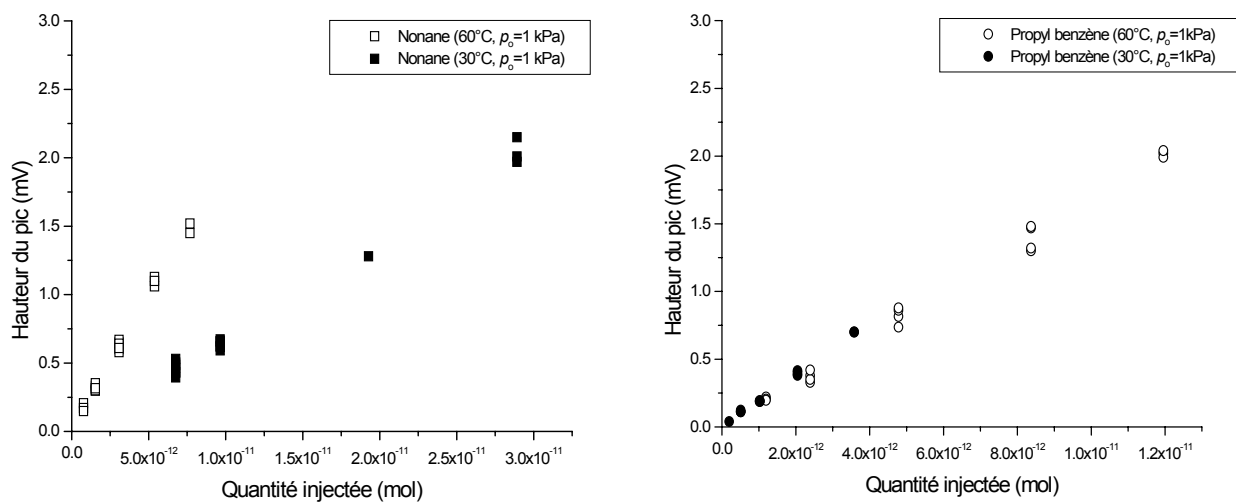


Figure 2 : Courbes d'étalonnage obtenues pour la colonne MXT 1.

### III. Colonne Carbobond

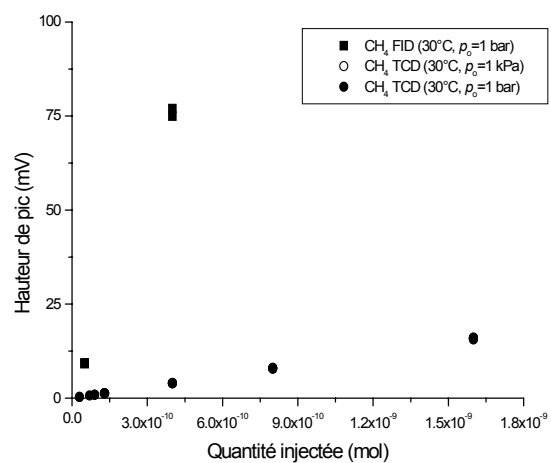


Figure 3 : Courbe d'étalonnage obtenue pour la colonne Carbobond.

## RESUME

La composition chimique des comètes revêt un intérêt du point de vue de la chimie prébiotique, mais également de la formation et de l'évolution du système solaire. Cette thèse présente la première étape d'un programme de longue durée dont l'objectif final est **la détermination de la composition chimique du noyau cométaire**.

Parmi les différentes méthodes employées jusqu'à aujourd'hui, l'analyse in situ est la seule capable de nous procurer des informations directes sur le noyau cométaire. C'est cette approche que nous avons choisi d'employer en contribuant à l'expérience COMetary Sampling And Composition (COSAC). Cette dernière fait partie des expériences embarquées dans la sonde Rosetta dédiée à l'analyse d'une comète et de son environnement. Compte tenu du nombre important de composés probablement présents dans le noyau cométaire et de la robustesse de cette technique analytique, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) apparaît comme la plus appropriée pour l'identification et la quantification des composés présents dans le noyau cométaire. Nous avons donc développé un sous-système chromatographique qui fera partie intégrante de l'expérience COSAC.

La principale tâche de ce travail a été de concevoir la partie séparative de ce système, constituée de colonnes chromatographiques connectées en parallèle. Cette partie a été développée en vue de la séparation et de l'identification d'une large gamme de composés d'intérêt cométaire initialement identifiés, allant des composés les plus légers (gaz nobles) jusqu'à des espèces organiques de poids moléculaire élevé (HAP). A cette fin, un travail expérimental a été mené pour comparer les propriétés analytiques (sélectivité, efficacité) des nombreuses colonnes chromatographiques candidates, dans les conditions de température in situ (isotherme comprise entre 30°C et 60°C). Cette étude, associée à la prise en compte de contraintes opératoires (présence d'eau, faible consommation de gaz vecteur, robustesse des colonnes...), a permis d'aboutir à la sélection et à l'optimisation des caractéristiques de 5 colonnes chromatographiques différentes. Cette combinaison correspond au nombre minimal de colonnes permettant de répondre aux objectifs du système chromatographique.

Une fois les colonnes de l'expérience sélectionnées, elles ont été soumises aux différentes contraintes liées à l'instrumentation spatiale (vibrations, cycles de température) et à l'environnement spatial (pression réduite, radiations) pour tester leur robustesse. Les résultats montrent que les performances de ces colonnes ne sont affectées ni par ces tests, ni par la présence d'eau dans l'échantillon, prouvant ainsi leur capacité à être utilisées dans le système chromatographique.

Ensuite, les performances réelles de ce système ont été évaluées à l'aide d'un outil de laboratoire reproduisant l'expérience COSAC (colonnes, détecteurs) et les conditions opératoires in situ (température, pression externe). Cette étude a permis de montrer que les propriétés analytiques du système ne sont pas significativement altérées comparativement à celles observées à pression atmosphérique en sortie de colonne, et que le gain de vitesse entraîné par la présence d'une pression réduite était bénéfique par la réduction du temps d'analyse. De plus, la pression en tête de colonne optimale de l'expérience a pu être fixée (150 kPa). Nous avons également montré que l'expérience devrait permettre d'identifier environ 75% des composés initialement ciblés.

Enfin, la sensibilité du système (colonne+détecteur) a été évaluée en mesurant la quantité minimale détectable d'un composé présent dans un mélange analysé. Elle est comprise entre  $10^{-11}$  mol et  $10^{-12}$  mol, ce qui correspond à un rapport de volume de 1 ppm dans le cas le plus favorable où il y a suffisamment d'échantillon gazeux pour remplir complètement la boucle d'échantillonnage. Ce dernier résultat permet de conclure que le système développé permet l'analyse de composés traces présents dans le noyau cométaire et que sa sensibilité est plus importante que celle des observations spectroscopiques de la coma (environ 0,1%).

Au delà du travail expérimental de mise en œuvre de ce système chromatographique, nous avons pu également montrer que le couplage d'une des colonnes avec les techniques préparatives des échantillons de COSAC devrait permettre d'analyser des espèces chimiques qui ne pouvaient pas l'être par CPG directe (acides aminés), ou de mettre en évidence des composés réfractaires à partir de leurs produits de dégradation thermique (poly-HCN). Enfin, nous présentons les premiers travaux expérimentaux et théoriques développés en vue de l'interprétation des futures données collectées par l'instrument de vol.

**Mots clés :** Comète, Mission Rosetta, Expérience COSAC, Analyse chimique in situ, Instrumentation spatiale, Chromatographie en phase gazeuse, Colonnes chromatographiques capillaires.

## **ABSTRACT**

The cometary chemical composition is of primary interest from the prebiotic chemistry and the solar system history points of view. This thesis presents the first step of a long term program aiming at **determining the chemical composition of the cometary nucleus.**

Among the different approaches used up today, in situ analysis is the only one able to provide direct information about the cometary nucleus. That is the reason why we chose to use this approach by participating to the development of the COmetary Sampling And Composition experiment (COSAC). This is one among the experiments aboard the Rosetta probe which is dedicated to the analysis of a comet and of its environment. Taking into account the numerous compounds probably present in the cometary nucleus, and the robustness of this analytical technique, gas chromatography (GC) appears as the most suitable one for the identification and for the quantification of the species present in the cometary nucleus. Therefore, we developed a chromatographic sub-system that will be part of the COSAC experiment.

The main work consisted in making the separative part of this system, composed of several columns connected in parallel. This part was developed in sight of the separation and the identification of a wide range of species of cometary interest initially identified, from the lightest compounds (noble gases) to high molecular weight organic species (PAH). With this aim, an experimental work was led to compare the analytical properties (selectivity, efficiency) of numerous candidate chromatographic columns, within the in situ temperature conditions (isothermal between 30°C and 60°C). This study, associated to the operating constraints (presence of water, low carrier gas consumption, columns robustness...) allowed to select and optimize the characteristics of 5 different chromatographic columns. This combination corresponds to the minimal number of columns to be used to reach the objectives of the chromatographic system.

Once the columns were selected, they were submitted to the different constraints associated to the space instrumentation (vibrations, temperature cycles) and to the space environment (reduced pressure, radiation). This study enabled to show that the analytical properties of the system are not significantly modified compared with those observed at atmospheric outlet pressure, and that the gain of speed of analysis induced by the reduced outlet pressure is advantageous to decrease the time of analysis. Moreover, the optimal inlet column pressure can have been fixed (150 kPa). We also showed that the chromatographic system should allow to directly identify about 75% of the compounds initially targeted.

Finally, the sensitivity of the system (columns+detector) was evaluated by measuring the minimal detectable amount of a compound present in the future analyzed samples. It was estimated to be in the range  $10^{-11}$  mol and  $10^{-12}$  mol, corresponding to a 1 ppm volume ratio in the most favorable case, when there is enough gaseous sample to completely fill the sampling loop. This last result enables to conclude that the system developed allow to analyze trace compounds present in the cometary nucleus, and that its sensitivity is greater than the one of the spectroscopic observations of the coma (about 0.1%).

Beyond the experimental work performed for the chromatographic system development, we also showed that the coupling of a column with the preparative sampling techniques included in COSAC should enable to identify chemical species which cannot be analyzed by direct GC (amino acids), or to point out refractory compounds from their thermal degradation products (poly-HCN). Finally, we present the first steps of experimental and theoretical works developed in sight of the interpretation of the future data collected by the space experiment.

**Keywords:** Comet, Rosetta mission, COSAC experiment, In situ chemical analysis, Space instrumentation, Gas chromatography, Capillary chromatographic columns.

## REMERCIEMENTS

C'est sans doute un lieu commun de dire que la thèse est une aventure longue et semée d'embûches dans laquelle on s'engage sans vraiment savoir à quoi on va être confronté. Seulement, c'est bien ce type d'expérience que j'ai vécue et je ne le regrette nullement. En effet, cela m'a permis de développer des connaissances dans des domaines qui m'étaient quasiment étrangers (il est loin le temps où un chromatographe n'était qu'une "boîte" qui me permettait d'identifier un produit de synthèse organique), d'acquérir un mode de raisonnement bien éloigné des préoccupations estudiantines terre à terre qui m'avaient poursuivies jusque là, et de travailler avec de nombreuses personnes, contribuant à m'ôter une timidité latente que je cultivais depuis mon adolescence. Cependant, ces changements ne seraient probablement pas possibles sans des moments de doute, d'euphorie, de solitude et de soutien de la part de son entourage. De nombreuses personnes ont joué un rôle important (direct ou indirect) dans ce travail et je tiens à leur témoigner ma gratitude.

Je remercie donc tout d'abord François Raulin pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche alors que j'étais encore tout petit. Je le remercie également de la totale liberté qu'il m'a laissée dans mon travail, et de m'avoir permis de le présenter dans de nombreux congrès, tant planétologiques qu'analytiques.

Merci aux membres du jury, Marcello Fulchignoni, Francesco Dondi, Michel Cabane, Claire Vidal-Madjar et Jacques Crovisier pour avoir accepté la délicate tâche de lire ce mémoire afin d'en juger les qualités et les défauts.

Je remercie également chaleureusement Robert Sternberg qui m'a formé lors de mon arrivée au LISA il y a 4 ans (déjà !), soutenu dans toutes les situations, et perpétuellement poussé à présenter mes travaux, que ce soit lors de conférences ou sous forme de publications. Je le remercie pour ses encouragements, pour avoir été un lecteur attentif et toujours prêt à la discussion, ainsi que pour son extrême gentillesse.

Merci aussi à David aux chevilles de verre et Sandrine (dont je n'écirai pas le nom de peur de l'écorcher) pour leur gentillesse et pour m'avoir permis d'acquérir la vista expérimentale sans laquelle je n'aurais pas pu produire le quart des résultats présentés.

Je suis très reconnaissant à Laurent Menut pour avoir relevé le défi de lire ma thèse quasi intégralement, contribuant à une nette amélioration de sa forme et de sa lisibilité.

Je remercie Gérard Toupance pour avoir bien voulu jeter un regard extérieur sur mon travail qui m'a beaucoup apporté, tant pour la rédaction du mémoire que pour la soutenance de thèse.

Mille fois merci à Patrice Coll, qui est un peu l'Aimé Jacquet des présentations orales (muscle ton jeu !), pour avoir supporté quelques répétitions et apporté des améliorations qui m'ont permis de faire une bonne soutenance de thèse. Je le remercie également pour sa gentillesse et sa disponibilité (Pat 30 min à votre écoute).

Je remercie également toutes les "petites mains" de maîtrise ou de DEA que j'ai honteusement exploitées à mon profit : Sébastien Duprat, Nicolas Meunier, Laetitia Bocquet, Horacio Naranjo, Anne Demigne, Esther Huet, Toan Truong, Jim Ribière, et les italiens Mauro DePra et Ilaria Tellini.

Bien évidemment, la vie aurait été bien triste sans ces membres du groupe qui savent vous faire un sourire lorsque vous avez le moral dans les chaussettes ou encore vous remettre dans le droit chemin alors que vous avez quitté le cocon familial (Cyril, il faudrait ranger ton bureau !). On peut ajouter aux membres que j'ai déjà cités Catherine Laurent, Marie-Claire Gazeaux, Claude Rodier, Yves Bénilan, Antoine Jolly, Hervé Cottin, Pierre Paillous, Nick Smith, Ahmed Tartag, Véronique Vuitton, les joyeux lurons Pat Coll (encore !), David Coscia (chaud comme la braise), François "Toshiba" Shindo, Nicolas "Man" Fray et Jean Michel



"Open" Bernard. J'aurai enfin une petite pensée pour Paul Bruston, enthousiaste et ouvert, que je n'ai malheureusement pas eu vraiment le temps de connaître.

Merci à mes collègues et collaborateurs proches Claude Rodier et Hervé Cottin, un peu plus lointains, Guy Israel, Michel Cabane et Jean-Francis Brun, et encore plus lointains, Willem Schutte, Uwe Meierhenrich, Francesco Dondi et Chiara Pietrogrande.

Merci aux membres de l'Institut Max Planck de Lindau pour leur aide et leur confiance en notre travail, et plus particulièrement au Pr Rosenbauer, à Fred Goesmann et à Reinhardt Roll.

Je remercie les gens du LISA qui à un moment ou un autre, m'ont aidé ou m'ont montré leur soutien, en particulier à Patrick Ausset et Michel Maille (bien qu'il n'aime pas trop les gâteaux) pour leur aide technique, et au clan du P1, Isabelle Fenneteaux Coll, Corinne Jambert et Frédérique Millard.

Hors du monde du "travail", je remercie l'ensemble de mes amis (et dieu sait combien ils sont précieux) soit pour s'être poliment et régulièrement inquiétés de l'état d'avancement de mon travail, soit pour ne m'en avoir pas parlé afin d'éviter de trop m'effrayer sur ce fameux état d'avancement. En particulier, merci au duo de choc Olivier et Isa, à Guille, à Nico, et enfin à Soizou dans sa cabane au Canada.

Merci au clan de volley-ball de l'US Créteil.

Merci également à tous ceux que j'aurais oublié (qu'ils se manifestent s'ils s'estiment lésés !).

Pour conclure (enfin !), bien évidemment, je ne serais rien sans mes parents, ma famille (et plus particulièrement ma grand-mère) et ma "belle famille" qui m'ont toujours soutenu et poussé à faire ce que je voulais faire.

Enfin, je tenais à remercier plus qu'énormément ma p'tite Sof qui m'a aidée dans mon travail, et plus particulièrement lors de la rédaction du mémoire et de la préparation de la soutenance, qui a supporté mon humeur fluctuante durant ces derniers mois et qui m'a soutenue vaille que vaille pendant ces 3 dernières années.